## WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C09K 9/02, G02F 1/15

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

WO 99/02621 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

21. Januar 1999 (21.01.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/03862

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. Juni 1998 (24.06.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 28 876.6 198 01 638.7 7. Juli 1997 (07.07.97)

DR DE 17. Januar 1998 (17.01.98)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, D-51373 Leverkusen (DE). CLAUSSEN, Uwe [DE/DE]; Am Wasserturm 15b, D-51379 Leverkusen (DE). HEUER, Helmut, Werner [DE/DE]; Kastanienstrasse 7, D-47829 Krefeld (DE). KOSTROMINE, Serguei [RU/DE]; Katharinenstrasse 28, D-53913 Swisttal (DE).

AKTIENGE-(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ELECTROCHROME POLYMER SYSTEMS

(54) Bezeichnung: ELEKTROCHROME POLYMERSYSTEME

(57) Abstract

The invention relates to electrochrome systems containing soluble electrochrome polymers. Said electrochrome polymers are obtained from electrochrome monomers by means of polymerisation, polycondensation or polyaddition. The inventive electrochrome systems can be used in devices for varying electromagnetic radiation permeability.

## (57) Zusammenfassung

Elektrochrome Systeme, die lösliche elektrochrome Polymere enthalten, die mittels Polymerisation, Polykondensation bzw. Polyaddition aus elektrochromen Monomeren zugänglich sind, finden Verwendung in Vorrichtungen zur veränderlichen Durchlässigkeit elektromagnetischer Strahlung.



## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finaland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AM AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
	Australien	GA.	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑÜ	Aserbaidachan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
ΑZ		GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BA	Bosnien-Herzegowina Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschiklstan
BB		GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BE	Belgian	GR	Griechenland		- Republik Mazedonien	TR	Turkei
BF	Burkina Faso	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	IE	Irland	MN	Mangalai	UA	Ukraine
BJ	Benin		Israel	MR	Mmretanien	UG	Uganda
BR	Brasilien	IL	Island	MW	Malewi	US	Vereinigte Straten von
BY	Belarus	IS		MX	Mexiko		Amerika ·
CA	Kanada	IT	Italien	NB	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia			YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO.	Norwegen Neusceland	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KР	Demokratische Volksrepublik	NZ		211	Editions # 5
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumanien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Luda	RU	Russische Föderation		
DB	Deutschland	Li	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
RE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

10

15

25

30

## Elektrochrome Polymersysteme

Die vorliegende Erfindung betrifft elektrochrome Systeme, elektrochrome Monomere und Polymere, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der elektrochromen Systeme in Vorrichtungen zur veränderlichen Durchlässigkeit elektromagnetischer Strahlung.

Es gibt redox-aktive Materialien, die in ihren verschiedenen Oxydationszuständen unterschiedlich gefärbt sind. Diese Erscheinung nennt man Elektrochromie und die zugehörigen Stoffe haben elektrochrome Eigenschaften. Diese Eigenschaft läßt sich zur Modulation elektromagnetischer Strahlung ausnutzen, wenn wenigstens ein Oxidationszustand farblos und wenigstens ein anderer gefärbt ist. Vorrichtungen, in denen diese Eigenschaften ausgenützt werden sind bspw. Displays, selbstabblendende Rückspiegel in Fahrzeugen oder Trennscheiben mit variabler Durchsichtigkeit. Sie sind prinzipiell elektrochemische Zellen.

Es sind derzeit 3 verschiedene Möglichkeiten bekannt, um derartige Vorrichtungen zu realisieren:

- 20 a) Im Lösungstyp wird im Elektrolyten ein löslicher Farbstoff durch eine elektrochemische Redoxreaktion erzeugt. Die an der einen Elektrode gebildeten Farbstoffmoleküle wandern im Feld an die Gegenelektrode, um dort entladen zu werden. Ein solches Medium wird immer niedrig viskos sein, um den Stofftransport nicht zu beeinträchtigen.
  - b) Wählt man die Redox-Komponenten derart, daß sie in der einen Form in Lösung, in der anderen aber unlöslich sind, so erzeugt man elektrochemisch auf einer Elektrode einen Niederschlag, der sich bei Umkehrung der Stromrichtung wieder auflöst.
    - c) Schließlich kann man einen Elektrodenüberzug gleich vorgeben und diese feste Schicht durch die elektrochemische Reaktion reversibel anfärben.

Die Möglichkeit a) ist heute technisch in einer besonderen Variante verbreitet. Hierbei wird ein System elektrolysiert, das aus den Stoffen RED<sub>1</sub> und OX<sub>2</sub> in einem Lösungsmittel gelöst besteht. Das Substanzpaar sollte im stromlosen Zustand der Zelle farblos sein. Fließt ein Strom, dann geht es in die möglichst tief gefärbte Form OX<sub>1</sub>/RED<sub>2</sub> über. Die beiden Stoffe werden also so gewählt, daß sowohl die Oxydations- als auch die Reduktionsreaktion komplementär zu einander farbig oder farblos werden. Damit wird die eine Spezies immer zur Gegenelektrode der anderen, so daß die Lebensdauern der Radikalionen sehr kurz werden. Beim Abschalten des Stroms wird also die Zelle schnell wieder hell. Für dieses Verfahren mit einer komplementären Gegenelektrode wurde von Shelepin et al. ein geeignetes Substanzpaar (Elektrokhimiya, 13, 32-37 (1977); 13, 404 - 408 (1977); 14, 319 - 322 (1978)) beschrieben, wobei dessen technische Anwendung zur Modulation elektromagnetischer Strahlung in Autorückspiegeln in den Patentschriften US-A 4 902 108 (Gentex) und US-A 5 140 455 (Donnelly) offenbart ist.

15

10

5

Die Möglichkeit b) verwendet die große Assoziationsneigung der Radikalionen der Viologene, die jedoch keinerlei Gruppen besitzen, mit denen sie auf Oberflächen verankert werden können. Sie lassen sich allein durch ihre Schwerlöslichkeit auf den Elektroden niederschlagen. Diese Überzüge haben indessen eine sehr geringe Cyclenfestigkeit.

20

25

Die Möglichkeit c) ist weniger technisch genutzt als vielfältig beschrieben worden. Als besondere Schwierigkeit erwies sich hier die Erzeugung einer ausreichenden Cyclenfestigkeit. Unter Cyclenfestigkeit versteht man die Häufigkeit, mit der die Reihenfolge der Schaltung der Zelle farblos/farbig durchgeführt werden kann, ohne daß sich eine Änderung in den Absorptionsspekten oder des Zeitverhaltens ergibt. Aber auch in diesem Falle ist es durch die Kombination verschiedener Substanzpaare gelungen, erhebliche Verbesserungen zu erzielen. (WO-A 94/23333, Igen Inc.)

30

Vorrichtungen, die nach dem Prinzip der löslichen Farbstoffe arbeiten, werden in großem Umfang als Rückspiegel für Automobile verwendet (Methode a). Hierbei ist nun von Bedeutung, daß die Lösungen aus technischen Gründen möglichst dünnflüssig, aus Sicherheitserwägungen aber möglichst viskos und zäh sein sollten. Denn im

Falle eines Glasbruchs sollten sowohl die Splitter als auch die Zellenfüllung festgehalten werden. Dieser Forderung wird Rechnung getragen durch das Verdicken der Lösungen durch Zugabe geeigneter, die Viskosität der Lösungen erhöhender Polymerer, wie es z.B. in der US-Patentschrift Nr. 4 902 108 beschrieben ist. Weiterhin ist die hohe Viskosität erwünscht, weil die Zellen, die in der Regel so betrieben werden, daß die Spiegelfläche parallel zum Schwerefeld der Erde steht, aufgrund von Konvektion zu einer "Farbentmischung" neigen. Dies begünstigt insbesondere bei großen Abmessungen (LKW-Spiegel) die Ausbildung von Konvektionen, die zur Entmischung der kathodischen und anodischen Reaktionsprodukte führen können.

10

15

5

Hierbei tritt aber in der Praxis ein erhebliches Problem auf, weil die viskosen Lösungen sich nur unter großen Schwierigkeiten in die Zellen einfüllen lassen. Dies ist allein vom Zeitaufwand her unerwünscht und bedeutet immer einen Kompromiß zwischen der Füllbarkeit und der angestrebten möglichst hohen Viskosität in der Zelle. Es ist deswegen wiederholt vorgeschlagen worden, z. B. in EP-A 0 612 826 (Donnelly) oder WO-A 96/03475 (Gentex), die Zellen mit Monomeren zu füllen und die Polymerisation erst in der Zelle durchzuführen.

20

25

30

Die vorliegende Erfindung betrifft Systeme, die wählbar nach den Prinzipien a) oder c) betrieben werden können und die dadurch gekennzeichnet sind, daß wenigstens einer der Substituenten RED<sub>1</sub> oder OX<sub>2</sub> Bestandteil eines löslichen, elektrochromen Polymeren ist.

Polymere, die OX<sub>2</sub> enthalten, sind als polymere Viologene bekannt (P.M.S.Monk, R.J.Mortimer, D.R.Rosseinsky, Elektrochromism", VCH, 1995)

Polymere auf der Basis der acylierten 5,10-Dihydrophenazinen (RED<sub>1</sub>) wurden in der DE-A 4 325 591 beschrieben.

15

20

25

Diese Stoffe sind aber schwerlöslich und für den vorgesehenen Zweck nicht einsetzbar. Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Polymere in organischen Solventien gut löslich und fallen auch bei einer Änderung des Ladungszustandes nicht aus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein elektrochromes System, enthaltend

- mindestens einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten RED<sub>1</sub>,
  der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX<sub>1</sub> übergeht, und
  - mindestens einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten OX<sub>2</sub>, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED<sub>2</sub> übergeht,

wobei mit mindestens einer Elektronenabgabe bzw. Elektronenannahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form nach Ladungsausgleich jeweils die farblose, bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten RED<sub>1</sub> oder OX<sub>2</sub> in einem löslichen Polymer kovalent gebunden ist.

Vorzugsweise betrifft die vorliegende Erfindung ein elektrochromes System, enthaltend

mindestens einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten RED<sub>1</sub>, der
 durch Elektronenabgabe an einer Anode unter Zunahme der Extinktion im sicht-

baren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form OX<sub>1</sub> übergeht, und

 mindestens einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten OX<sub>2</sub>, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode unter Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form RED<sub>2</sub> übergeht,

wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten RED<sub>1</sub> oder OX<sub>2</sub> in einem löslichen Polymer kovalent gebunden ist.

15 Vorzugsweise genügt das löslische Polymer der Formel I

$$E-\overline{\left[\cdots\right.}\left(B_{1}-Z-\right)_{a}\cdots\left(B_{2}-Y-\right)_{b}\overline{\left.\cdots\right.}_{c}-B-E$$
 (I)

worin

20

5

die Einheiten -B<sub>1</sub>-Z- und -B<sub>2</sub>-Y- alternierend, statistisch oder blockweise miteinander verknüpft sind,

Y und Z unabhängig voneinander ein Substituent RED1 oder OX2 ist, wobei

25

30

OX<sub>2</sub> für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED<sub>2</sub> übergeht, wobei mit der Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird,

RED<sub>1</sub> für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX<sub>1</sub> übergeht, wobei mit der Elektronenabgabe eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

B für B<sub>1</sub> oder B<sub>2</sub> steht,

10

5

B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> gleiche oder unterschiedliche Brückenglieder sind,

- E eine Endgruppe der Polymerkette ist,
- a und b für die Molenbrüche der Monomereinnheiten -B<sub>1</sub>-Z- und -B<sub>2</sub>-Y- stehen, die beliebige Werte zwischen 0 und 1 aufweisen, wobei a = 1-b ist,
  - c für einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad  $c_n$  steht und 3 bis 200 000 beträgt, wobei das Verhältnis zwischen  $c_n$  und dem gewichtsmittleren Polymerisationsgrad  $c_w$  (Polymolaritätsindex)  $Q = c_w/c_n$  zwischen 1,1 und 100, vorzugsweise zwischen 1,2 und 20 liegt.

Gegenstand der Erfindung ist auch das lösliche Polymer der Formel I mit der oben angegebenen Bedeutung der Variablen.

25

20

In einer bevorzugten Ausführungsform des elektrochromen Systems und des löslichen Polymers ist nur einer der Substituenten RED<sub>1</sub> oder OX<sub>2</sub> in einer Polymerkette kovalent entsprechend den allgemeinen Formeln (II) oder (III) gebunden:

30 
$$E-(-B_1-Z-)_c-B_1-E$$
 (II)

$$E-(-B_2-Y-)_c-B_2-E$$
 (III)

und die andere Komponente monomolekular oder niedrig oligomer enthalten, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind.

Weiterhin bevorzugt ist ein elektrochromes System sowie ein löslicher Polymer, in dem beide Substituenten RED<sub>1</sub> und OX<sub>2</sub> in einer Polymerkette blockweise kovalent gebunden sind und der allgemeinen Formel (IV)

$$E = \frac{\left(-B_1 - Z\right)_{C_1} \left(B_2 - Y\right)_{C_2} - \left(C_1 + C_2\right)}{C_2 - \left(C_1 + C_2\right)} B - E$$
 (IV)

10

15

5 .

genügen, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind und  $c_1$  und  $c_2$  einen mittleren Polymerisationsgrad darstellen, wobei  $(c_1 + c_2) \le c$  ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des elektrochromen Systems sowie des löslichen Polymers sind beide Substituenten RED<sub>1</sub> und OX<sub>2</sub> in einer Polymerkette aus zwei kovalent verbundenen Blöcken enthalten. Das lösliche Polymer weist dabei die allgemeine Formel (V)

20

25

auf, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind und  $c_1 + c_2 = c$  ist.

Weiterhin bevorzugt ist ein elektrochromes System sowie ein lösliches Polymer, in dem beide Substituenten RED<sub>1</sub> und OX<sub>2</sub> in einer Polymerkette alternierend gebunden sind und der allgemeinen Formel (VI)

genügen, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind.

Schließlich ist ein elektrochromes System sowie ein löslicher Polymer bevorzugt, in dem beide Substituenten RED<sub>1</sub> und OX<sub>2</sub> in einer Polymerkette verbunden sind, wobei die Blöcke der Substituenten mit einzelnen Einheiten der andereren Substituenten überbrückt werden, d. h. die elektrochromen Polymere den allgemeinen Formeln VII bzw. VIII

5

$$E = \frac{\left[\left(B_{1} - Z\right)_{C_{1}}\left(B_{2} - Y\right)_{C_{2}}\right]_{C/(1+C_{1})}}{\left[C_{1} - C_{1}\right]_{C_{1}}} B_{2} - E$$
 (VII)

$$E = \left[B_{1} Z - \left(B_{2} - Y\right)\right] B_{2} - E$$
(VIII)

10 genügen, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind.

In den Formeln (I) bis (VIII) ist  $B_1$  und  $B_2$  unabhängig voneinander O,  $-CH_2$ -,  $-(CH_2)_n$ oder  $-[Y^1_s-(CH_2)_m-Y^2-(CH_2)_c-Y^3_o]_o-(CH_2)_p-Y^4_q$ -, wobei

Y¹ bis Y⁴ unabhängig voneinander O, S, NR¹9, COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, C(=O), OC(=O)O, -CH=CH- (trans- und cis), -CH₂-CH=CH-, -C=C-, -CH₂-C=C-, (C₄-Cγ)-Cycloalkandiyl, (C₆-C₁₂)-Arylen oder (Cγ-C₁₄)-Arylalkylen, insbesondere p- und m Dimethylenphenylen oder ein heterocyclischer Rest der Struktur

20

$$- \hspace{-1.5cm} \stackrel{\circ}{\hspace{-1.5cm} -} \hspace{-1.5cm} - \hspace{-1.5cm} \hspace{-1.5cm} \stackrel{\hspace{0.5cm} \mathsf{N}-}{\hspace{-1.5cm} -} \hspace{-1.5cm} \stackrel{\hspace{0.5cm} \mathsf{N}-}{\hspace{-1.5cm} -} \hspace{-1.5cm} \stackrel{\hspace{0.5cm} \mathsf{ist.}}{\hspace{-1.5cm} -} \hspace{-1.5cm} \stackrel{\hspace{0.5cm} \mathsf{N}-}{\hspace{-1.5cm} -} \hspace{-1.5cm} \stackrel{\hspace{0.5cm} \mathsf{N}-}{\hspace{-1.5cm} -} \hspace{-1.5cm} \stackrel{\hspace{0.5cm} \mathsf{N}-}{\hspace{-1.5cm} -} \hspace{-1.5cm} \stackrel{\hspace{0.5cm} \mathsf{Ist.}}{\hspace{-1.5cm} -} \hspace{-1.5cm} \stackrel{\hspace{0.5cm} \mathsf{N}-}{\hspace{-1.5cm} -} \hspace{-1.5cm} \stackrel{\hspace{0.5cm} \mathsf{Ist.}}{\hspace{-1.5cm} -} \hspace{-1.5cm} \stackrel{\hspace{0.5cm} \mathsf{Ist$$

n eine ganze Zahl von 1 bis 16 ist,

25 m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 12 sind,

o eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und

q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

Bevorzugt steht in den Formeln I - VIII OX2 für einen Rest der Formeln

$$B_{3}$$
 $R_{1}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{6}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{6}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{9}$ 
 $R_{9}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{4}$ 

10

$$R_{11} \xrightarrow{B_3} B_4 \xrightarrow{2G} R_{12} B_3 \xrightarrow{O} O$$

$$(XIII)$$

$$(XIII)$$

$$(XIII)$$

$$B_3 - N \xrightarrow{O} O - Z_1 - O \xrightarrow{O} Q_2G$$

15

(VIX)

(XV)

worin

5

10

 $R_1$  bis  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_2-C_{12})$ -Alkenyl,  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl,  $(C_7-C_{15})$ -Aralkyl oder  $(C_6-C_{10})$ -Aryl sind,

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> oder R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> Wasserstoff oder gemeinsam eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Brücke sind,

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- oder -CH=CH-Brücke sind,

15 R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>17</sub> und R<sub>18</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl sind,

R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander O, N-CN, C(CN)<sub>2</sub> oder N-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl- sind,

20 R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> eine -CH=CH-CH=CH-Brücke ist,

E<sub>1</sub> ein O- oder S-Atom ist,

- Z<sub>1</sub> eine direkte Bindung, -CH=CH-, -C(CH<sub>3</sub>)=CH-, -C(CN)=CH-, -CCl=CCl-,

  -C(OH)=CH-, -CCl=CH-,-CH=CH-, -CH=N-N=CH-, -C(CH<sub>3</sub>)=NN=C(CH<sub>3</sub>)- oder -CCl=N-N=CCl- ist,
  - $Z_2$  -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, p oder m- CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>- ist,

10

- r eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und
- G ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion ist.

In den Formeln (I) bis (VIII) steht für die Gruppe RED<sub>1</sub> bevorzugt ein Rest der Formeln

$$\begin{array}{c} R_{24} \\ R_{21} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_{23} \\ R_{22} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_{22} \\ R_{3} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_{22} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_{23} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_{22} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_{23} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_{22} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_{23} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_{22} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_{23} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{$$

$$\begin{array}{c} B_{3} \\ N \\ B_{4} \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_{23} \\ R_{21} \\ \end{array} \qquad (XXI)$$

$$\begin{array}{c} R_{24} \\ R_{23} \\ R_{21} \\ \end{array}$$
 (XXII)

$$\begin{array}{c|c}
& B_3 \\
& N \\
& E_2
\end{array}$$
(XXIII)

$$R_{27}$$
 $R_{28}$ 
 $R_{28}$ 
 $R_{28}$ 
 $R_{28}$ 
 $R_{28}$ 

20

15

worin

- $R_{21}$  und  $R_{22}$  (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl sind,
- 5 R<sub>23</sub> bis R<sub>28</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl sind, und
  - R<sub>26</sub> zusätzlich NR<sup>37</sup>R<sup>37</sup> bedeuten,

- $R_{29}$  bis  $R_{35}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxy, Cyano, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkoxycarbonyl oder ( $C_6$ - $C_{10}$ )-Aryl sind, oder
- R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub> und R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub> unabhängig voneinander gemeinsam eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>15 oder -CH=CH-CH=CH-Brücke sind,
  - E<sub>2</sub> ein O- oder S-Atom oder die Gruppen N-B<sub>4</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O oder SO<sub>2</sub> ist,
  - E<sub>3</sub> und E<sub>4</sub> ein O- oder S-Átom oder die Gruppe NR<sub>36</sub> sind,

20

- R<sup>36</sup> und R<sup>37</sup> unabhängig voneinander (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)Cycloalkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl bedeuten und R<sup>36</sup> zusätzlich
  Wasserstoff bedeutet oder
- R<sup>36</sup> und R<sup>37</sup> in der Bedeutung von NR<sup>36</sup>R<sup>37</sup> gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und
- $R_{36}$  (C<sub>1</sub>-C<sub>-12</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl ist,
  - v eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,

falls B3 gleich B4 ist, B3 und B4 gleich B1 oder B2 sind,

falls  $B_3$  ungleich  $B_4$  ist oder  $B_4$  fehlt,  $B_3$  - $[Y^1_{\epsilon}-(CH_2)_m-Y^2-(CH_2)_e-Y^3]_o-Y^4$  ist, wobei

Y<sup>1</sup> O, NR<sup>19</sup>, COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, C(=0), OC(=0)O, -CH<sub>2</sub>-CH=CH- (trans- und cis-), -CH<sub>2</sub>-C=C-, (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkandiyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Arylen oder (C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)-Arylalkylen ist,

10  $Y^2$  O,  $NR^{19}$  COO, OCO, CONH, -CH=CH- (trans- und cis-), -C=C-, (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkandiyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Arylen ist,

Y<sup>3</sup> O, NR<sup>19</sup> COO, OCO, CONH oder (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Arylen ist und

15 Y<sup>4</sup>

5

ist,

wobei

20

 $B_5$   $B_1$  oder  $B_2$  ist und

R<sub>20</sub> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl, Halogen oder Cyano ist,

25

B<sub>4</sub> fehlt oder Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl, Halogen, Cyano oder Nitro ist und

B1 und B2 die bei den Formeln I bis VIII angegebene Bedeutung haben.

E steht in den Formeln I - VIII für die Endgruppen der Polymerkette. Diese Gruppen werden von dem Herstellungsverfahren des Polymers bestimmt und können unabhängig voneinander Wasserstoff, -CR<sub>3</sub><sup>36</sup>,=CR<sub>2</sub><sup>36</sup>, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkoxy und Arolkoxy, Benzoyloxy, -OH, Halogen, -COOH, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl, -N=C=O, -N-C(=O)O-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, 2-oder 4-Pyridyl, -NR<sub>3</sub><sup>36</sup> sein.

10

15

5

In den oben genannten Substituentenbedeutungen sind Alkylreste, auch abgewandelte, z.B. Alkoxy- oder Aralkylreste, vorzugsweise solche mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen, sofern nichts anderes angegeben ist. Sie können geradkettig oder verzweigt sein und gegebenenfalls weitere Substituenten tragen, z.B. (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Fluor, Chlor, Hydroxy, Cyano, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl oder COOH.

Unter Cycloalkylresten werden vorzugsweise solche mit 3 bis 7 C-Atomen, insbesondere 5 oder 6 C-Atomen verstanden.

20

Alkenylreste sind vorzugsweise solche mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen.

**2**5 ·

Arylreste, auch solche in Aralkylresten, sind vorzugsweise Phenyl- oder Naphtyhlreste, insbesondere Phenylreste. Sie können durch 1 bis 3 der folgenden Reste substituiert sein: (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxycarbonyl oder Nitro. Zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.

30

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der löslichen Polymere der Formel I, in dem ein oder mehrere RED<sub>1</sub> und/oder OX<sub>2</sub> enthaltende Monomere der Formel XXVI - XXVIII

(XXVIII),

X¹-B6-OX²-B²-X² (XXVI),

X¹-B6-RED¹-B²-X² (XXVII),

worin

OX<sup>2</sup> für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystem steht, und

X1-B6-OX2-B8-RED1-B7-X2

RED! für den Rest eines reversibel elektrichemisch oxidierbaren Redoxsystem steht,

B6, B7, B8 die Brückenglieder sind

15

20

25

30

5

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> jeweils für mindestens eine zur Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition befähigte Gruppe steht,

einer Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsreaktion unterworfen werden.

Bei der Herstellung der Polymeren der Formeln (I) bis (VIII) handelt es sich um die Polymerisations-, Polykondensations-, Polyadditions- und polymeranologe Reaktionen der RED<sub>1</sub> und/oder OX<sub>2</sub> enthaltenden Monomeren. Es ist auch möglich, daß mindestens eine elektrochrome Komponente (RED<sub>1</sub> und/oder OX<sub>2</sub>) unmittelbar bei dem Aufbau der Polymerkette entsteht.

Bevorzugtes Verfahren ist die Kettenpolymerisation, insbesondere bevorzugt ist die radikalische Polymerisation, der RED<sub>1</sub> und/oder OX<sub>2</sub> enthaltenden Monomeren, die in ihrer Struktur mindestens eine polymerisationsfähige C=C-Doppelbindung haben. Die Polymerisation der Monomere läuft in geeigneten Lösungsmitteln, z.B. aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen wie Chlorbenzol, Ethern wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketonen wie

Aceton und Cyclohexanon, Alkoholen wie Methanol und Ethanol, und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylencarbonat in Gegenwart Polymerisationsinitiatoren, insbesonders radikalliefernder Polymerisationsinitiatoren, z.B. Azodiisobutyronitril oder Benzoylperoxid, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30
bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 70°C, möglichst unter Wasser- und Luftausschluß.
Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z.B. Wasser, Methanol,
Cyclohexan oder Dioxan erfolgen. Die Produkte können durch Umfällen gereinigt
werden.

Ein ebenfalls bevorzugtes Verfahren ist die Polykondensation zu Polyamiden, Polyimiden, Polyaminen, Polyestern, Polyethern, Polycarbonaten aus den RED<sub>1</sub> und/oder OX<sub>2</sub> enthaltenden Monomeren, die in ihrer Struktur mindestens zwei entsprechende reaktionsfähige Gruppen haben, wie Halogen, -OH, -O, -COOH, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, -O-C(=O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, -COO, -NH<sub>2</sub>-, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl.

15

20

25

30

10

5

Besonders bevorzugt ist die Polyesterherstellung aus den oben genannten elektrochromen Monomeren, die zwei OH-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen Dicarbonsäuredichloriden, z.B. Adipinsäuredichlorid, läuft in der Lösung bei der Entfernung des Wasserstoffchlorides mit dem entsprechenden Bindemittel, z.B. Triethylamin oder Pyridin, in dem Temperaturbereich zwischen 20° und 120°C, vorzugsweise bei 30 bis 70°C. Als Lösungsmittel benutzt man in der Regel aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, Ethern wie Dioxan, Halogenkohlenwasserstoffe wie Chloroform und 1,2-Dichlorethan und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylencarbonat. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z.B. Wasser, Methanol, Cyclohexan oder Dioxan erfolgen.

Ein anderes besonders bevorzugtes Verfahren ist die Polyester- und Polyetherherstellung aus den elektrochromen Monomeren, die zwei primäre Halogen-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen Dicarbonsäure Metallsalze, z.B. Adipinsäure Natriumsalz, oder beliebigen Metallsalzen der Bisphenole, z.B. 4,4'-Isopropylidenediphenol Dikaliumsalz, läuft in aprotischen wasserfreien Lösemitteln, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-Pyrrolidon,

Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C, und unter Luft- und Wasserausschluß. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z.B. Wasser, Methanol oder Dioxan erfolgen.

5

10

15

20

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren ist die Polyaddition zu Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyammonium-Verbindungen aus den RED<sub>1</sub> und/oder OX<sub>2</sub> enthaltenden Monomeren, die in ihrer Struktur auch mindestens zwei entsprechende reaktionsfähige Gruppen haben, wie Halogen, -OH, -N=C=O, -NH<sub>2</sub>, oder das tertiäre Stickstoffatom, das drei gleiche oder verschiedene (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl-, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied des 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten darf.

Besonders bevorzugtes Verfahren ist die Polyurethanherstellung aus den elektrochromen Monomeren, die zwei primäre oder sekundäre OH-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten, z.B. Hexamethylendiisocyanat oder 4,4'-Methylen-bis(phenyisocyanat), läuft ohne zusätzliches Lösungsmittel oder in geeigneten Lösungsmitteln, z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, Ethern wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketonen wie Aceton und Cyclohexanon, und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylencarbonat ohne den Katalysator oder in Gegenwart eines Katalysators, z.B. Zinn(II)octoat (®Desmorapid 10) oder Dibutylzinndilaurat (®Desmorapid 7), bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis

150°C, vorzugsweise bei 60 bis 130°C, unter Wasser- und Luftausschluß.

25

30

Ein anderes besonders bevorzugtes Verfahren ist die Herstellung von Polyammonium-Verbindungen aus den elektrochromen Monomeren, die zwei primäre Halogen-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen aliphatischen oder aromatischen Verbindungen, die zwei tertiären Stickstoffatome haben, die drei gleiche oder verschiedene (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl-, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl-Substituenten tragen oder die Glieder der 4- bis 7-atomaren Ringe sind, die auch weitere Heteroatome enthalten dürfen, z.B. N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin oder 4.4'-Bipyridil, läuft in geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton, Cyclohexanon,

Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolydon, Acetonitril, Propionitril, 3-Methoxy-propionitril, Hydroxypropionitril, Glutaronitril, Nitromethan, 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 50 bis 190°C, vorzugsweise bei 70 bis 150°C, unter Wasser- und Luftausschluß.

5

10

15

20

25

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren ist die polymeranaloge Reaktion der Polymere, die funktionelle Gruppen tragen, wie -OH, Halogen, -COOH, -COCl, -C(=O)-O-C(=O)-, -N=C=O, -NH<sub>2</sub>, ein sekundäres oder tertiäres Stickstoffatom, das gleiche oder verschiedene (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl-, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied eines 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten kann, mit den RED¹ und/oder OX² enthaltenden Monomeren, die in ihrer Struktur dann mindestens eine entsprechende reaktionsfähige Gruppe tragen, wie Halogen, -OH, -COOH, -COCl, -N=C=O, -NH<sub>2</sub>, ein sekundäres oder tertiäres Stickstoffatom, das gleiche oder verschiedene (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl-, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied eines 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten kann.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren ist die polymeranaloge Reaktion der Polymeren, die -N=C=O Gruppen tragen, mit den Monomeren, die -OH Gruppen tragen. Diese Reaktion läuft ohne zusätzliches Lösungsmittel oder in geeigneten Lösungsmitteln, beispielsweise in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, Ethern wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketonen wie Aceton und Cyclohexanon, und/oder Dimethylformamid. N-Methyl-2-Pyrrolidon. 1,2-Propylencarbonat Katalysator oder in Gegenwart eines Katalysators, z.B. Zinn(II)octoat oder Dibutylzinndilaurat (Desmorapid 7), (®Desmorapid 10) bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 150°C, vorzugsweise bei 60 bis 130°C, unter Wasser- und Luftausschluß ab.

30

Ein anderes besonders bevorzugtes Verfahren ist die polymeranaloge Reaktion der Polymeren, die -COCl Gruppen tragen, mit den Monomeren, die -OH Gruppen tragen. Diese Reaktion läuft in Lösung bei der Entfernung des Chlorwasserstoffs mit einem entsprechenden Bindemittel, z.B. ein Triethylamin oder Pyridin, im Temperaturbereich zwischen 20° und 120°C, vorzugsweise 30 bis 70°C ab. Als

10

15

20

25

30

Lösungsmittel benutzt man in der Regel aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, , Ether wie Dioxan, Halogenkohlenwasserstoffe wie Chloroform und 1,2-Dichlorethan und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylencarbonat. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, beispielsweise Wasser, Methanol, Cyclohexan oder Dioxan erfolgen.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren ist auch die polymeranaloge Reaktion der Polymeren, die -NH<sub>2</sub>, ein sekundäres oder tertiäres Stickstoffatom, das gleiche oder verschiedene (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl-, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied des 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten kann, mit den Monomeren, die Halogen- Gruppen tragen. Diese Reaktion läuft in geeigneten Lösungsmitteln, z.B. Aceton, Cyclohexanon, Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, Acetonitril, Propionitril, 3-Methoxypropionitril, Hydroxypropionitril, Glutaronitril, Nitromethan, 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 50 bis 190°C, vorzugsweise bei 70 bis 150°C, unter Wasser- und Luftausschluß ab.

Bei der Herstellung der Polymeren der Formeln (I) bis (VIII) kann man auch die Kombination der oben genannten Verfahren benutzen, z.B. die Synthese des Polyesterprepolymers, das OH-Endgruppen trägt, mit der nachfolgenden Kettenverlängerung mit Diisocyanate.

Unter dem Begriff "Monomere" sind solche Substanzen gemeint, die durch oben genannte Polymerisationsverfahren in ein lösliches Polymer überführt werden können und den Formeln XXVI- XXVIII entsprechen:

$$X^{1} - B^{6} - OX^{2} - B^{7} - X^{2}$$
 (XXVI),

$$X^{1} - B^{6} - RED^{1} - B^{7} - X^{2}$$
 (XXVII),

$$X^{1} - B^{6} - OX^{2} - B^{8} - RED^{1} - B^{7} - X^{2}$$
 (XXVIII),

worin

OX<sup>2</sup> für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, und

5 RED<sup>1</sup> für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht,

B<sup>6</sup>, B<sup>7</sup>, B<sup>8</sup> die Brückenglieder sind,

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> jeweils für eine zur Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition befähigte Gruppen stehen.

Bevorzugt sind die Monomere, die den Formeln XXVI- XXVIII entsprechen,

worin

15

25

10

OX<sup>2</sup> für einen Rest der Formeln IX - XVIII und

RED<sup>1</sup> für einen Rest der Formeln XIX - XXV steht,

20 wobei

auf den Plätzen von B³ und B⁴ die Brückenglieder B6, B7 und B8 stehen,

- X¹ und X² für Halogen, -OH, -O⁻, -COOH, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl,-O-C(=O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, -COO⁻, -NH<sub>2</sub>, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, -N=C=O, oder das tertiäre Stickstoffatom, das drei gleiche oder verschiedene (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl-, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied des 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten darf, oder
- 30 X<sup>1</sup> oder X<sup>2</sup> für eine C=C-Doppelbindung, eine -O-C(=O)-CH=CH<sub>2</sub> oder -O-C(=O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>-Gruppe stehen

Besonders bevorzugt sind die Monomere, die der Formel XXIX entsprechen

$$X_1 - B_6 - N$$

$$Q - Q - Q$$

$$XXIX$$

in der

5 
$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_{n-1}$$

$$X^1 = X^2 = -OH,$$

$$n = 2 - 11$$
,

10

G Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Dodecylsulfonat, Hexadecylsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarbanido-undecaborat (1-) ist.

15

Diese Monomere stellt man bei der direkten Quarternierung des 4,4'-Bipyridins mit ω-Halogen-1-alkanol, bevorzugt mit ω-Brom-1-alkanol, in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt sind N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 120 bis 200°C, vorzugsweise bei 150 bis 180°C, mit dem nachträglichen Ionenaustausch her, der durch Ausfallen in Alkohol oder durch Extraktion aus Wasser mit einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol oder Methylenchlorid, erfolgt.

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXIX entsprechen,

25

20

in der

$$B^6 = B^7 = 0$$
, m oder p-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-,

30 
$$X^1 = X^2 = \text{Halogen}$$
, vorzugsweise -Cl,

G Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-) ist.

Diese Monomere stellt man bei der direkten Quarternierung des 4,4'-Bipyridins mit dem Überschuß α,α'- Halogen-o,m oder p-Xylol, bevorzugt mit α,α'- Chlor-m oder p-Xylol, in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt sind Acetonitril, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, besonders bevorzugt ist Acetonitril, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 40 bis 150°C, vorzugsweise bei 70 bis 100°C, mit dem nachträglichen Ionenaustausch her, der durch Ausfallen in Alkohol, vorzugsweise in Methanol, Ethanol oder Propanol erfolgt.

Besonders bevorzugt sind die Monomere, die Formeln XXIX entsprechen,

· 15 in der

$$B^6 = -(CH_2)_n \text{ mit } n = 2 - 11 \text{ ist,}$$

 $B^7 = -(C_6 - C_{10})$ -Aryl, substituiertes  $-(C_6 - C_{10})$ -Aryl,  $(C_1 - C_{18})$ -Alkyl,  $(C_1 - C_{18})$ -Alkenyl,  $(C_7 - C_{24})$ -Aralkyl, und

 $X^1 = -OH$  ist und

X2 fehlt und

25

G ausgewählt ist aus der Gruppe Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyanotriphenylborat, Perchlorat, Dodecylsulfonat, Hexadecylsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-).

30

Diese Monomere erhält man bei der zweistufigen direkten Quarterisnierung des 4,4'-Bipyridins. Erste Quarternierung erfolgt mit ω-Halogen-1-alkohol in aromatischen Kohlwasserstoffen, bevorzugt Toluol und o-Xylol, in der Regel bei 100 bis 200°C, vorzugsweise bei 120 bis 160°C. Die zweite Quarternierung erfolgt mit einem primären Halogenid, vorzugsweise mit Benzylhalogenid in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-Pyrrolydon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 120 bis 200°C, vorzugsweise bei 150 bis 180°C. Ein Ionenaustausch erfolgt anschließend durch Ausfällen in Alkohol oder durch Extraktion aus Wasser mit einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol oder Methylenchlorid.

10 Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXIX entsprechen,

in der

5

15

B<sup>6</sup> = 0, m, p- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>- oder ein Gemisch der Isomeren,

 $X^1 = -CH = CH_2$ 

20 X<sup>2</sup> fehlt

und

$$B^8 = -(CH_2)_{n-1}$$

25

$$n = 2 - 18$$
 oder

 $B^8 = 0$ , m oder p-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-,

- G. Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-) ist.
- 5 Die Herstellung dieser Monomere erfolgt auf folgende Weise. Durch die Umsetzung des Phenazins mit Phenyllithium und nachträglich mit α,ω-Dihalogenalkan oder mit α,α'-Halogen-Xylol bekommt man (ω-Halogenalkyl)oder (α'-Halogenxylyl)-10-Phenyl-5,10-dihydrophenazin. Die Reaktion läuft in wasserfreien Ethern, wie Diethylether, THF, 1,2-Dimeth- und 1,2-Diethoxyethan, bevorzugt in THF, bei den Temperaturen zwischen -10° und 40°C, vorzugsweise bei 0° bis 30°C unter 10 Argonatmosphäre. Die Quarternierung des 4,4'-Bipyridins mit diesen Produkten in Acetonitril bei 70°C bringt 1-[ω-(10-Phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-alkyl]-4-(4'pyridyl)-pyridiniun halogenid oder 1-[α'-(10-Phenyl-5, 10-dihydro-5-phenazyl)-αxylyl]-4-(4'-pyridyl)-pyridiniun halogenid. Diese Substanzen setzt man letztendlich in N.N-Dimethylformamid, N.N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-Pyrrolydon, besonders bevorzugt in N-Methyl-2-Pyrrolydon, bei 50 bis 120°C vorzugsweise bei 60° bis 80°C unter Argonatmosphäre mit Vinylbenzylhalogenid, bevorzugt mit Vinylbenzylchlorid und Vinylbenzylbromid um.

20 Besonders bevorzugt sind die Monomere, die der Formel XXX entsprechen

$$X_1 - B_6 - N - B_7 - X_2$$
 XXX

in der

25

15

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_{n-1}$$

WO 99/02621

- 25 -

PCT/EP98/03862

$$n = 2 - 18$$
,

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_2 - O - (CH_2)_2$$

5 o, m oder p-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-,

 $X^1 = X^2 = \text{Halogen, vorzugsweise -Cl und -Br ist.}$ 

Die Herstellung erfolgt durch die Reaktion des Phenazins mit Natrium in den wasserfreien Ethern, wie 1,2-Dimeth- und 1,2-Diethoxyethan, Diethylenglikoldimethylether, bei den Temperaturen zwischen 40° und 140°C, vorzugsweise bei 70° bis 130°C unter Argonatmosphäre und der nachfolgenden Umsetzung mit einem 2 bis 5-maligen Überschuß eines entsprechenden Dihalogenides bei den Temperaturen zwischen 10° und 100°C, vorzugsweise bei 20° bis 70°C.

15

10

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXX entsprechen,

in der

20 
$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_{n-1}$$

$$n = 2 - 18$$

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_2 - O - (CH_2)_2 -$$

25

o, m oder p-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-; ,

$$X^1 = X^2 = -O-C(=O)-(C_1-C_4)-Alkyl, -O-C(=O)-CH=CH_2, oder -O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2 ist.$$

30

Die Herstellung erfolgt durch die Umsetzung der oben genannten Monomeren-Dihalogeniden mit den Natrium- oder Kaliumsalzen der entsprechenden Säuren in einem wasserfreien aprotischen Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, N,N- Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-pyrrolidon, 1,3-Dimethyltetra-hydro-2(1H)-pyrimidinon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C, und unter Luft- und Wasserausschluß.

5 Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXX entsprechen,

in der

$$B^6 = -(CH_2)_{n-1}$$

10

$$n = 2 - 18$$

$$B^7 = -Ph$$
, substituiertes Ph,  $C_nH_{2n+1}$ ,

15 
$$X^1 = -O-C(=O)-CH=CH_2$$
,  $-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$  ist und

X2 fehlt.

Diese Monomere stellt man durch die Reaktion zwischen den oben genannten (ωHalogenalkyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin und den Natrium- oder Kaliumsalzen
der entsprechenden Säuren in einem wasserfreien aprotischen Lösungsmittel, wie
N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2Pyrrolidon, 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, bei erhöhten Temperaturen,
in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C, und unter Luft- und
Wasserausschluß her.

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, deren Formeln XXX entsprechen,

in der

30

$$B^6 = -(CH_2)_{n^-}$$
 mit  $n = 2 - 11$  ist,

PCT/EP98/03862

$$B^7 = -(C_6 - C_{10})$$
-Aryl, substituiertes  $-(C_6 - C_{10})$ -Aryl,  $(C_1 - C_{18})$ -Alkyl,  $(C_7 - C_{24})$ -Aralkyl,

 $X^1 = -OH$  ist und

5 X<sup>2</sup> fehlt.

10

15

Die Herstellung dieser Monomere erfolgt zunächst durch Umsetzung des Phenazins mit entsprechenden Lithium-Verbindung, z.B. mit Phenyllithium und nachträglich mit 1-Bromo-ω-Tetrahydropyranyloxyalkanen bei den Temperaturen zwischen -10° und 40°C, vorzugsweise bei 0° bis 30°C unter Argon-Atmosphäre zu 5-(ω-Tetrahydropyranyloxy-n-alkyl)-10-Phenyl-5,10-dihydrophenazine. Die Reaktion läuft in wasserfreien Ethern, wie Diethylether, THF, 1,2-Dimeth- und 1,2-Diethoxyethan, bevorzugt in THF. Die Abspaltung der Tetrahydropyranylgruppe erfolgt anschließend durch die Behandlung mit Salzsäure, Benzol- und Toluolsulfonsäure in einem Lösungsmittel, wie Methanol, THF, Dioxan, und in den Mischungen dieser Lösungsmitteln mit Wasser bei 10° bis 100°C unter Argon-Atmosphäre.

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXX entsprechen,

20 in der

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_{n-}$$

$$n = 3 - 11$$
,

25

30

$$X^{1} = X^{2} = -OH \text{ ist.}$$

Diese Monomere wurden auf folgende Weise synthetisiert. Durch die Reaktion des Phenazins mit Natrium in den wasserfreien Ethern, wie 1,2-Dimeth- und 1,2-Diethoxyethan, Diethylenglikoldimethylether, bei den Temperaturen zwischen 40° und 140°C, vorzugsweise bei 70° bis 130°C unter Argonatmosphäre und der nachfolgenden Umsetzung mit 1-Bromo-ω-Tetrahydropyranyloxyalkanen bei den Temperaturen

zwischen 10° und 100°C, vorzugsweise bei 20° bis 70°C stellt man 5,10-Bis(ω-Tetrahydropyranyloxy-n-alkyl)-5,10-dihydrophenazine her. Die Abspaltung der Tetrahydropyranylgruppe erfolgt durch die Bearbeitung mit Salzsäure, Benzol- und Toluolschwefelsäure in einem Lösungsmittel, wie Methanol, THF, Dioxan, und in den Mischungen dieser Lösungsmitteln mit Wasser bei 10° bis 30°C unter Argon-Atmosphäre. Den Homolog mit n = 3 stellt man auch her, wenn man anstatt des 5,10-Bis(ω-Tetrahydropyranyloxy-n-alkyl)-5,10-dihydrophenazins direkt Trimethylenoxid einsetzt.

Analog - durch direkte Umsetzung Dinatriumdihydrophenazins mit α-Oxiranen - stellt man die anderen besonders bevorzugten Monomere her, die der Formel XXX entsprechen,

in der

15

5 .

$$B^6 = B^7 = -CH_2 - CH(C_nH_{2n+1})$$
-,

$$n = 1 - 18$$
,

20 
$$X^1 = X^2 = -OH \text{ ist.}$$

Das erfindungsgemäße elektrochrome System kann ein Lösungsmittel enthalten, vorzugsweise ein dipolar aprotisches Lösemittel

Geeignete Lösungsmittel sind alle unter den gewählten Spannungen redox-inerten Lösungsmittel, die keine Elektrophile oder Nukleophile abspalten können oder selber als ausreichend starke Elektrophile oder Nukeophile reagieren und so mit den farbigen Radikalionen reagieren könnten. Beispiele sind Propylencarbonat, γ-Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril, Glutaronitril, Methylglutarnitril, 3,3'-Oxydiproptionitril, Hydroxypropionitril, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan, 3-Methylsulfolan oder Mischungen davon. Bevorzugt sind Propylencarbonat und Mischungen davon mit Glutaronitril oder 3-Methylsulfolan.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Polymeren in mindestens einem dipolar aprotischen Lösemittel löslich, insbesondere bei Raumtemperatur löslich.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Polymeren in dem im elektrochromen System enthaltenen Lösemittel gelöst.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System kann mindestens ein inertes Leitsalz enthalten.

. 10

15

Als inerte Leitsalze sind Lithium-, Natrium- und Tetraalkylammoniumsalze geeignet, insbesondere letztere. Die Alkylgruppen können 1 bis 18 C-Atome aufweisen und gleich oder verschieden sein. Bevorzugt sind Tetrabutylammoniumsalze. Als Anionen zu diesen Salzen, aber auch als Anionen G in den Formeln (IX)-(XV) kommen alle redox-inerten, farblosen Anionen in Frage.

Beispiele sind Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Tetra-methoxyborat, Tetraphenoxyborat, Perchlorat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat,

20

Methansulfonat, Ethansulfonat, Tetradecansulfonat, Pentadecansulfonat, Trifluor-methansulfonat, Perfluorbutansulfonat, Perfluoroctansulfonat, Benzolsulfonat, Chlorbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, tert. Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Naphthalinsulfonat, Biphenylsulfonat, Benzoldisulfonat, Naphthalindisulfonat, Biphenyldisulfonat, Nitrobenzolsulfonat, Dichlorbenzolsulfonat, Trifluormethylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat, Hexafluorosilicat, 7,8-or 7,9-Dicarba-nido-undecaborat(1-) or (2-), die gegebenenfalls an den Bund/oder C-Atomen durch eine oder zwei Methyl-, Ethyl- Butyl- or Phenyl-Gruppen substituiert sind, Dodecahydro-dicarbadodecoborat(2-) oder B-Methyl-C-phenyl-dodecahydrodicarbadodecarborat(1-). Bei mehrwertigen Anionen steht G- für ein Äquivalent dieses Anions, z.B. für 1/2 SiF<sub>6</sub>.

30

25

Bevorzugte Anionen sind Tetrafluoroborat, Pentadecansulfonat, Dodecylbenzol-sulfonat, Cyanotriphenylborat, 7,8-Dicarba-nido-undecaborat(1-).

15

20

25

30

Die Leitsalze werden vorzugsweise im Bereich 0 bis 1 molar eingesetzt.

Als weitere Zusätze kann das elektrochrome System Verdicker enthalten zur Steuerung der Viskosität. Das kann Bedeutung haben zur Vermeidung von Segregation, d.h. der Bildung von streifiger oder fleckiger Farbbildung bei längerem Betrieb einer das erfindungsgemäße elektrochrome System enthaltenden elektrochromen Vorrichtung im eingeschalteten Zustand und zur Steuerung der Ausbleichgeschwindigkeit nach Abschalten des Stroms.

Als Verdicker eignen sich alle für diese Zwecke üblichen Verbindungen, z.B. Polyacrylat, Polymethacrylat (Luctite L<sup>®</sup>), Polycarbonat und Polyurethan.

Als weitere Zusätze für das elektrochrome System kommen UV-Absorber zur Verbesserung der Lichtechtheit in Frage. Beispiele sind Uvinul<sup>®</sup> 3000 (2,4-Dihydroxybenzophenon, BASF), SANDUVOR<sup>®</sup> 3035 (2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, Clariant), Tinuvin<sup>®</sup> 571 (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, Ciba), Cyasorb 24<sup>®</sup> (2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, American Cyanamid Company), UVINUL<sup>®</sup> 3035 (Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), Uvinul<sup>®</sup> 3039 (2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL<sup>®</sup> 3088 (2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL<sup>®</sup> 3088 (2-Ethylhexyl-p-methoxy-cinnamat, BASF), CHIMASSORB<sup>®</sup>90 (2-Hydroxy-2-methoxybenzophenon, Ciba).

Die UV-Absorber werden im Bereich 0,01 bis 2 mol/l, vorzugsweise 0,04 bis 1 mol/l eingesetzt. Sie können auch als Mischungen eingesetzt werden, beispielsweise UVINUL®3939 und CHIMASSORB®90.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System enthält die Substanzen der Formel (I), insbesondere der Formeln (II) - (VIII) jeweils in einer Konzentration von mindestens 10<sup>-4</sup> mol/l, vorzugsweise 0,001 mol/l. Es können auch Mischungen meherer elektrochromer Substanzen der Formel (I) eingesetzt werden.

10

15

20

Das erfindungsgemäße elektrochrome System ist bestens als Bestandteil einer elektrochromen Vorrichtung geeignet. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach elektrochrome Vorrichtungen, enthaltend das erfindungsgemäße elektrochrome System. Der Aufbau einer elektrochromen Vorrichtung, die z.B. als Fensterscheibe, Autosonnendach, Automobil-Rückspiegel oder Display ausgebildet sein kann, ist im Prinzip bekannt. Die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung besteht aus zwei einander zugewandten, lichtdurchlässigen Glas- oder Kunststoffscheiben, von denen gegebenenfalls eine verspiegelt ist und deren einander zugewandten Seiten elektrisch leitfähig beschichtet sind, z. B. mit Indium-Zinn-Oxid (ITO), zwischen denen sich das erfindungsgemäße elektrochrome System befindet. Als leitfähige Materialien sind auch geeignet: Antimon-dotiertes Zinnoxid, Fluordotiertes Zinnoxid, Antimon-dotiertes Zinkoxid, Aluminium-dotiertes Zinkoxid, Zinnoxid; auch leitfähige organische Polymere wie gegebenenfalls substituierte Polythienyle, Polypyrrole, Polyaniline, Polyacetylen. Im Falle, daß eine der Scheiben verspiegelt ist, kann auch diese als leitfähige Schicht genutzt werden.

Die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung wird beispielsweise folgendermaßen gebaut. Dabei ist zwischen drei Grundtypen zu unterscheiden:

- Typ 1: vollflächige elektrochrome Vorrichtung, beispielsweise für Fensterscheiben,
  - Typ 2: elektrisch abblendbare verspiegelte Vorrichtungen, beispielsweise Autospiegel,
- Typ 3: elektrochrome Anzeigenvorrichtungen, beispielsweise Segment- oder Matrixanzeigen.
  - Bei Typ 2 werden Glas- oder Kunststoffscheiben verwendet, die auf einer Seite vollflächig mit einer transparenten leitfähigen Schicht beschichtet sind.
- Bei Typ 2 werden Scheiben wie bei Typ 1 verwendet. Zusätzlich ist eine der beiden Scheiben verspiegelt. Diese Verspiegelung kann auf der zweiten, nicht leitfähig beschichteten Seite einer der beiden Platten aufgebracht sein. Sie kann jedoch auch statt der erwähnten leitfähigen Beschichtungen auf eine der beiden Platten aufgebracht sein

10

15

20

25

30

und somit die Funktion der leitfähigen Schicht und der Verspiegelung gleichzeitig erfüllen. zur Verspiegelung können Silbeer, Chrom, Aluminium, Palladium oder Rhodium oder auch Palladium auf Chrom oder Rhodium auf Chrom oder andere bekannte Materialien verwendet werden. Man erhält so eine reflektierende elektrochrome Vorrichtung.

Bei Typ 3 kann die Bauweise wie bei Typ 1 oder 2 gewählt werden. Man erhält so eine transmissive oder eine reflektierende elektrochrome Anzeigevorrichtung. In jedem Fall ist jedoch mindestens eine der beiden leitfähigen Schichten in elektrisch voneinander getrennte Segmente aufgeteilt, die einzeln kontaktiert sind. Es kann aber auch nur eine der beiden Platten leitfähig beschichtet und in Segmente aufgeteilt sein. Die Trennung der Segmente kann beispielsweise erfolgen durch mechanisches Entfernen der leitfähigen Schicht beispielsweise durch Ritzen, Kratzen, Schaben oder Fräsen oder auf chemischem Wege beispielsweise durch ätzen mittels beispielsweise einer salzsauren Lösung von FeCl2 und SnCl2. Diese Entfernung der leitfähigen Schicht kann über Masken, z.B. solchen aus Photolack, örtlich gesteuert werden. Es können aber auch die elektrisch getrennten Segmente durch gezieltes, z.B. mittels Masken, Aufbringen, z.B. Sputtern oder Drucken, der leitfähigen Schicht hergestellt werden. Die Kontaktierung der Segmente erfolgt beispielsweise mittels feiner Streifen aus leitfähigem Material, womit das Segment mit einem Kontakt am Rande der elektrochromen Vorrichtung elektrisch leitend verbunden ist. Diese feinen Kontaktstreifen können entweder aus dem gleichen Material bestehen wie die leitfähige Schicht selbst und beispielsweise bei deren Aufteilung in Segmente wie oben beschrieben mit hergestellt werden. Sie können aber auch z.B. zur Verbesserung der Leitfähigkeit aus anderem Material wie feinen metallischen Leitern, beispielsweise aus Kupfer oder Silber, bestehen. Auch eine Kombination aus metallischem Material und dem Material der leitfähigen Beschichtung ist möglich. Diese metallischen Leiter können beispielsweise entweder in feiner Drahtform aufgebracht, z.B. aufgeklebt, werden oder aber aufgedruckt werden. Alle diese eben beschriebenen Techniken sind im allgemeinen aus der Herstellung von Flüssigkristalldisplays (LCD) bekannt.

Die Anzeigen können im Durchlicht oder auch reflektiv über eine Verspiegelung betrachtet werden.

10

15

20

25

30 '

Die beiden Platten werden mit den einander zugewandten leitfähig beschichteten und in Segmente aufgeteilten Seiten, getrennt durch beispielsweise einen Dichtungsring aufeinandergelegt und am Rand miteinander verklebt. Der Dichtungsring kann beispielsweise aus Kunststoff oder Dünnglas oder einem anderen gegenüber der elektrochromen Flüssigkeit inerten Material bestehen. Der Abstand zwischen den Platten kann aber auch hergestellt werden mittels anderer Abstandshalter, beispielsweise kleiner Kunststoff- oder Glaskügelchen oder bestimmter Sandfraktionen, wobei dann diese Abstandshalter zusammen mit einem Kleber aufgetragen werden und dann gemeinsam den Dichtungsring bilden. Der Dichtungsring enthält eine oder zwei Aussparungen, die zum Befüllen der elektrochromen Vorrichtung dienen. Der Abstand zwischen den beiden Platten liegt zwischen 0,005 und 2 mm, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 mm. Bei großflächigen Anzeigevorrichtungen, insbesondere solchen aus Kunststoff, kann es vorteilhaft sein, mittels Abstandshaltern, beispielsweise Kunststoffkügelchen gleichen Durchmessers, die über die Fläche der Anzeigenvorrichtung verteilt sind, den Abstand der Platten konstant zu halten.

Diese Anzeigevorrichtung wird mit dem elektrochromen System befüllt über die Öffnung im Dichtungsring, wobei stets unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß gearbeitet werden muß. Das Befüllen kann beispielsweise mittels feiner Kanülen oder aber über die Vakuumbefülltechnik erfolgen, bei der die Vorrichtung und die Flüssigkeit, eingefüllt in eine flache Schale, in einen evakuierbaren Behälter eingebracht werden. Dieser wird evakuiert. Dann wird die Anzeigevorrichtung, die nur eine Befüllöffnung enthält, mit dieser Öffnung in die Flüssigkeit getaucht. Beim Entfernen des Vakuums wird nun die Flüssigkeit in die Anzeigevorrichtung gedrückt.

Anschließend werden die Befüllöffnungen dicht verschlossen und verklebt.

Man kann jedoch auch so vorgehen, daß das elektrochrome System beispielsweise als Lösung oder Schmelze als Beschichtung auf eine leitfähig beschichtete Platte oder Folie aufgetragen wird, beispielsweise mit einer Rakel oder durch Spincoaten. Dann wird gegebenenfalls das Lösungsmittel teilweise oder ganz entfernt. Nun wird die zweite Platte oder Folie mit ihrer leitfähigen Seite auf das elektrochrome System auf-

15

25

30

gepreßt und der Stand in geeigneter Weise verklebt. Es kann aber auch auf das elektrochrome System eine leitfähige, beispielsweise metallische Beschichtung aufgedampft, aufgesputtert oder mittels beispielsweise einer Dispersion aufgetragen werden. Beispiele sind Aluminium oder leitfähige Polymere, beispielsweise auf Basis Polythiophen.

Gegebenenfalls muß auch hier der Rand beispielsweise mit einem Kleber oder einem Harz versiegelt werden.

Alle diese Arbeitsgänge müssen unter Inertgas, z.B. N<sub>2</sub> oder Ar, sowie unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt werden.

Spezielle Ausführungsformen der obengenannten Typen 1 bis 3 können beispielsweise die folgenden sein, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind:

Typ 1: aus dem Bereich Lichtschutz/Lichtfilter: Fensterscheiben für z.B. Gebäude, Straßenfahrzeuge, Flugzeuge, Eisenbahnen, Schiffe, Dachverglasungen, Autosonnendächer, Verglasung von Gewächshäusern und Wintergärten, Lichtfilter beliebiger Art.

Aus dem Bereich Sicherheit/Geheimhaltung: Trennscheiben für z.B. Raumteiler in z.B. Büros, Straßenfahrzeugen, Flugzeugen, Eisenbahnen, Sichtschutzscheiben an z.B. Bankschaltern, Türverglasungen, Scheiben für z.B. Motorrad- und Pilotenhelme.

Aus dem Bereich Design: Verglasung von Backöfen, Mikrowellengeräten, anderen Haushaltsgeräten, Möbeln.

Typ 2: Spiegel jeglicher Art, z.B. für Straßenfahrzeuge, Eisenbahnen, insbesondere plane, sphärische, asphärische Spiegel und Kombinationen daraus, z.B. sphärisch/asphärisch, Spiegelverglasung in Möbeln.

Typ 3: Anzeigevorrichtungen jeglicher Art, z.B. Segment- oder Matrixanzeigen, z.B. für Uhren, Computer, Elektrogeräte, Elektronikgeräte wie Radios, Verstärker, Fernseher, CD-Player etc., Zielanzeige in Bussen und Zügen, Abfahrts- oder Abflugan-

10

15

20

25

30

zeigen in Bahnhöfen und Flughäfen, Flachbildschirme, alle Anwendungen, die unter Typ 1 und 2 genannt sind, die mindestens eine schaltbare, statische oder variable Anzeigevorrichtung enthalten, z.B. Trennscheiben, die Anzeigen wie z.B. "Bitte nicht stören", "Schalter nicht besetzt" enthalten, z.B. Auto-Spiegel, die Anzeigen beliebiger Art enthalten, z.B. Anzeige der Temperatur, Störungen im Fahrzeug (z.B. Öltemperatur, offene Türen), Zeit, Himmelsrichtung.

Die erfindungsgemäße selbstlöschende einzellige elektrochrome Vorrichtung kann zusätzlich zu den oben beschriebenen elektrochromen Polymeren der Formeln (I), insbesondere den Formeln (II) - (VIII) auch andere enthalten, wie sie beispielsweise in US-A-4 902 108, Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1 - 44 (1980) und Angew. Chem. 90, 927 (1978) beschrieben sind. Andere geeignete elektrochrome Mischkomponenten sind beispielsweise Tetrazoliumsalze oder Komplexe oder Salze von Metallionen, z.B.  $[Fe(C_5H_5)_2]^{0/1+}$ . Eine Zumischung solcher Redoxsysteme kann beispielsweise vorteilhaft sein, um bei der Erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtung den Farbton, z.B. des Displays, im eingeschalteten Zustand zu korrigieren oder zu intensivieren.

Mit den erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich Lösungen hoher Farbdichte herstellen, die zur Erzeugung dünner Displayschichten von Vorteil sind. Diese Lösungen ermöglichen weiterhin den Bau von elektrochromen Systemen, die auslaufsicher sind und sich dennoch problemlos füllen lassen.

Die Systeme der vorliegenden Erfindung entmischen sich auch bei großen Abmessungen der Vorrichtungen bei andauerndem Betrieb im Schwerefeld (z.B. Konvektion) nicht. Weiterhin haben die erfindungsgemäßen elektrochromen Polymere den Vorteil, daß sie sich einfach herstellen lassen.

Die Erfindung der vorliegenden Anmeldung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

10

15

20

# Beispiel 1 Synthese der Monomeren

### 1.1. 5,10-Bis(5-Brom-n-pentyl)-5,10 dihydrophenazin

20 g (0,11 mol) Phenazin werden in 400 ml wasserfreiem 1,2-Diethoxyethan bei 80°C unter Argonatmosphäre gelöst. 7,4 g Natrium werden zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 120°C mit Rückfluß 24 h intensiv gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der gebildeten 5,10-Dinatrium-5,10-dihydrophenazin-Suspension wird schnell eine Lösung von 69 g (0,3 mol) 60 in 100 ml 1,2-Diethoxyethan gegossen. Nach 30 min Rühren wird die Reaktionsmischung von dem Niederschlag durch Filtration befreit. Wasserfreies 1,2-Diethoxyethan wird vollständig mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert und für die weiteren Synthese benutzt. Das Produkt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/Dioxan = 9/1) und aus 50 ml n-Butanol umkristallisiert. Die Ausbeute der leichtgelben Kristallen beträgt 11,7 g.

Elementaranalyse: C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (480,3)

Ber.: C55,02; H5,88; Br33,27; N5,83.

Gef.: C55,10; H5,85; Br32,70; N5,80.

1.1a. Als Nebenprodukt dieser Reaktion entsteht 1,5-Di[5-(5-brompentyl)-5,10-dihydro-10-phenazyl]-pentan,

5

das chromatographisch von dem Hauptprodukt abgetrennt wird. Die Ausbeute beträgt 3,5 g.

Elementaranalyse:  $C_{39}H_{46}Br_2N_4$  (730,64)

Ber.: C64,11; H6,35; Br21,87; N7,67.

Gef.: C64,60; H6,40; Br21,20; N7,70.

10

Analog werden hergestellt:

1.2. 5, 10-Bis/2(2-Chlorethoxy)-ethyl]-5, 10 dihydrophenazin

15 F.p. =  $105^{\circ}$ C

Elementaranalyse:  $C_{20}H_{24}Cl_2N_2O_2$  (395,33)

Ber.: C60,76; H6,12; C117,94; N7,09;

Gef.: C60,70; H6,20; C118,00; N7,10;

20 1.3. 5,10-Bis[p(Chlormethyl)-benzyl]-5,10 dihydrophenazin

F.p. = 180°C (mit Zersetzung)

Elementaranalyse:  $C_{28}H_{24}Cl_2N_2$  (459,42)

Ber.: C73,20; H5,27; Cl15,43; N6,10;

Gef.: C72,90; H5,60; C115,40; N5,90;

### 1.4. 5,10-Bis[m(Chlormethyl)-benzyl]-5,10 dihydrophenazin

F.p. = 148-149°C

Elementaranalyse: C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (459,42) Ber.: C73,20; H5,27; Cl15,43; N6,10; Gef.: C73,70; H5,40; Cl14,10; N6,20.

# 1.5. 5,10-Bis-[5(Methacryloyloxy)-pentyl]-5,10-dihydrophenazin

10

15

5

7,41 g (0,0182 mol) Monomer 1.1 und 4,52 g (0,0364 mol) Kaliummethacrylat werden in 40 ml DMPU 2h bei 100°C in der Argonatmosphäre gerührt, in einen Scheidetrichter übertragen, mit Ether versetzt, mit Wasser mehrmals gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird Produkt chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/ Dioxan = 9/1). Die Ausbeute der leichtgrünen Flüssigkeit beträgt 4,2 g.

Elementaranalyse:  $C_{30}H_{38}N_2O_4$  (490,65)

Ber.: C73,44; H7,81; N5,71; Gef.: C73,80; H8,00; N5,30;

20

# 1.6. 5-(4-Methacryloyloxybutyl)-10-Phenyl-5, 10 dihydrophenazin

. 5

a) 29,9 g Phenazin werden unter Argonatmosphäre in 195 ml wasserfreiem THF suspendiert. 100 ml 20 gew.-%ige Phenyllithium-Lösung
in Cyclohexan/Diethylether (7:3) werden in ca 90 min zugetropft, wobei die Temperatur bei max 35°C gehalten wird. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt. Bei 15°C
werden in einer Portion 98,2 ml 1,4-Dibrombutan zugegeben. Nach 6 h
bei Raumtemperatur wird die Mischung mit 600 ml Wasser versetzt
und bis pH 7,0 angesäurt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit
Wasser gewaschen und in Vakuum eingeengt. Schließlich wird über-

10

15

15

20

schüssiges 1,4-Dibrombutan bei einem Druck von 17 mbar abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/ Dioxan = 9/1). Die Ausbeute der gelbgrünen Kristallen 5-(4-Brombutyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin beträgt 23,6 g.

 $F.p. = 115^{\circ}C$ 

Elementaranalyse: C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>2</sub> (393,33)

Ber.: C67,18; H5,38; N7,12; Gef.: C67,10; H5,70; N6,70;

b) 12,0 g (0,0305 mol) von diesem Produkt und 7,57 g (0,0610 mol) Kaliummethacrylat werden in 40 ml DMPU 2h bei 100°C in der Argon-Atmosphäre gerührt und weiter analog 1.5 bearbeitet. Man erhält 6,4 g gelbgrüner Kristallen.

F.p. = 73°C

Elementaranalyse:  $C_{26}H_{26}N_2O_2(398,51)$ 

Ber.: C78,36; H6,58; N7,03; Gef.: C78,70; H6,60; N7,00;

#### 1.6.1. 5-(3-Hydroxypropyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin

Die Synthese verläuft analog 1.6a, wobei 1-Brom-3-tetrahydropyranyloxypropan anstatt 1,4-Dibrombutan zugegeben wird. Reinigung erfolgt chromatographisch (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule; Cyclohexan/ Dioxan = 9/1) mit anschließender Kristallisation aus Methanol. Die Ausbeute an hellgrünen Kristallen 5-(3-Tetrahydropyranyloxy-n-propyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin beträgt 42% d.Th..

36 g von diesem Produkt und 25,7g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 300 ml Methanol 2 h am Rückfiuß gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert, mit Chloroform versetzt, mit Wasser zweimal ausgewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/Dioxan = 7/3) und aus Methanol kristallisiert. Die Ausbeute der leichtgrünen Kristallen beträgt 14,2 g.

 $Fp. = 135^{\circ}C$ 

15 Elementaranalyse: C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (316,41)

Ber.: C79,72; H6,37; N8,85; Gef.: C79,30; H6,60; N8,80;

#### Analog wird

20

5

10

1.6.2. 5-(11-Hydroxyundecyl)-10-Phenyl-5, 10 dihydrophenazin

Fp. = 70°C

Elementaranalyse: C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (428,62)

Ber.: C81,27; H8,47; N6,54.

25 Gef.: C80,00; H8,60; N6,60.

hergestellt.

# 1.7. 5,10-Bis(2-Hydroxypropyl)-5,10 dihydrophenazin

5

10

15

40 g (0,22 mol) Phenazin werden in 500 ml wasserfreies 1,2-Diethoxyethan bei 80°C unter Argon-Atmosphäre gelöst. 14 g Natrium werden zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 120°C mit Rückfluß 24 h intensiv gerührt und bis Raumtemperatur abgekühlt. Zu der ausgebildeten 5,10-Dinatrium-5,10-dihydrophenazin-Suspension wird eine Lösung von 39 g (0,66 mol) 1,2-Propylenoxid in 50 ml 1,2-Diethoxyethan gegossen. Nach 1h Rühren bei Raumtemperatur und 2h bei 50°C wird die Reaktionsmischung von dem Niederschlag durch Filtration befreit. Wasserfreies 1,2-Diethoxyethan wird vollständig mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert und für die weitere Synthese benutzt. Der feste Rest wird zusammen mit abfiltriertem Niederschlag mit 500 ml Methanol versetzt und 30 min gerührt. Die Lösung wird danach am Rotationsverdampfer eingeengt, in einen Scheidetrichter übertragen, mit Chloroform versetzt, mit Wasser mehrmals gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/ Dioxan = 1/1) und aus 150 ml einer Mischung Aceton/Wasser (2/1) umkristallisiert. Die Ausbeute der leichtgrünen Kristallen beträgt 22,5 g.

20

 $Fp. = 156^{\circ}C$ 

Elementaranalyse: C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (298,39)

Ber.: C72,46; H7,43; N9,39.

25

Gef.: C72,50; H7,30; N9,20.

#### Analog werden hergestellt:

1.8. 5,10-Bis(2-Hydroxyethyl)-5,10 dihydrophenazin

Fp. = 179°C

Elementaranalyse:  $C_{16}H_{18}N_2O_2$  (270,33)

Ber.: C71,09; H6,71; N10,36. Gef.: C71,00; H6,50; N10,10.

1.9. 5,10-Bis(3-Hydroxypropyl)-5,10 dihydrophenazin \*

\* enthält nach Angaben der Massenspektroskopie und Elementaranalyse ca.

30% von 5-( 3-Hydroxypropyl)-10-[3-(3-Hydroxypropyloxy)-propyl]-5,10

dihydrophenazin

Fp. = 158°C

15 1.9a. 5,10-Bis(3-Hydroxypropyl)-5,10 dihydrophenazin

Dinatriumdihydrophenazin, das man analog 1.7 aus 20 g Phenazin und 7 g

Natrium herstellt, wird mit 53 g 1-Brom-3-tetrahydropyranyloxypropan

umgesetzt. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog 1.1. Man erhält 16,8 g

farblose Kristalle von 5,10-Bis(3-Tetrahydropyranyloxy-n-propyl)-5,10-dihydrophenazin

 $Fp. = 80^{\circ}C$ 

Elementaranalyse: C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (466,63)

Ber.: C72,07; H8,21; N6,00.

Gef.: C72,20; H8,20; N5,90.

5 g von diesem Produkt werden in 36 ml einer Mischung aus 2N HCl und THF (1:10) bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert, mit Chloroform versetzt, mit Wasser zweimal ausgewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog 1.7. Die Ausbeute der leichtgrünen Kristalle beträgt 0,7 g.

Fp. = 154°C

### 15 Analog werden

10

20

1.9b. 5,10-Bis(6-Hydroxyhexyl)-5,10 dihydrophenazin

Fp. = 95°C

Elementaranalyse: C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (382,55)

Ber.: C75,35; H8,96; N7,32,

Gef.: C75,30; H8,70; N7, 20

und

25 1.9c. 5,10-Bis(11-Hydroxyundecyl)-5,10 dihydrophenazin

Fp. = 86°C

Elementaranalyse:  $C_{34}H_{54}N_2O_2$  (522,82)

Ber.: C78,11; H10,41; N5,36,

Gef.: C78,10; H10,30; N5, 30

30

hergestellt.

10

15

### 1.10. I, I'-Di[p(Chlormethyl)-benzyl]-4,4'-bipyridinium difluoroborat

- a) 34,3 g (0,22 mol) 4,4'-Dipyridyl und 106 g (0,66 mol) α,α'-Dichloro-p-xylol werden in 500 ml Acetonitril 4h bei 90°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und mit Acetonitril ausreichend gewaschen. Nach dem Trocken erhält man 88,1 g 1,1'-Di[p(Chlormethyl)-benzyl]-4,4'-bipyridinium dichlorid.
- b) 50,6 g von diesem Substanz werden in 200 ml Methanol gelöst. Eine konzentrierte Lösung von 131 g (0,4 mol) Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat in Methanol wird zugegeben. Nach eine Stunde wird weißer Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Monomer 1.10 beträgt 40 g.

Elementaranalyse: C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (609,01)

Ber.: C51,28; H3,97; N4,60; Gef.: C50,40; H4,20; N4,70.

5

## 1.11. 1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium dibromid

10

wird analog 1.10a unter Verwendung von DMF anstelle von Acetonitril und

bei 160°C in der 2h Reaktionszeit hergestellt,

Elementaranalyse:  $C_{32}H_{54}Br_2N_2O_2$  (658,61)

Ber.: C58,36; H8,26; Br24,26; N4,25.

Gef.: C58,20; H8,20; Br24,10; N4,25.

15

20

25

Auf Basis des Produktes von 1.11 werden analog 1.10b die folgenden Monomere hergestellt:

1.12. 1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium difluoroborate

Elementaranalyse:  $C_{32}H_{54}B_2F_8N_2O_2$  (672,4)

Ber.: C57,16; H8,09; N4,17.

Gef.: C58,20; H8,50; N4,20.

1.13. 1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium ditetraphenylborat

Elementaranalyse:  $C_{80}H_{94}B_2N_2O_2$  (1137,28)

Ber.: C84,49; H8,33; N2,46.

Gef.: C84,50; H8,50; N2,50.

1.14. 1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium di(cyanotriphenylborat)

Elementaranalyse:  $C_{70}H_{84}B_2N_4O_2$  (1035,1)

Ber.: C81,23; H8,18; N5,41.

Gef.: C80,70; H8,20; N5,20.

5

10

1.15. 1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium didodecylsulfonat

20 g (0,03 mol) des Monomers 1.9 und 19,8g (0,072 mol) Natriumdodecylsulfonat werden beim Rühren unter Rückfluß in 150 ml einer Mischung aus Methanol/Wasser (1:2) gelöst. Diese Lösung wird zu einem Zweiphasensystem aus 600 ml Methylenchlorid und 200 ml Wasser zugegeben und 2 h mit Rückfluß intensiv gerührt. Nach dem Abkülen wird die organische Schicht abgetrennt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Den Rückstand wäscht man mit Aceton, trocknet im Vakuum bei Raumtemperatur und im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) 5 h bei 150°C. Die Ausbeute beträgt 20,6 g.

Elementaranalyse: C<sub>56</sub>H<sub>104</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (997,6)

Ber.: C67,42; H10,51; N2,81: Gef.: C65,80; H10,50; N2,50.

Analog wird

20

15

1.16. *I, I'-Di(II-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium dihexadecylsulfonat* herge-stellt.

### 1.17. I-(Vinyl-benzyl)- I'-benzyl -4,4'-bipyridinium dichlorid

5

a) 15,6 g 4,4'-Dipyridyl und 12,7 g Benzylchlorid werden in 300 ml Toluol mit Rückfluß 4 h gerührt. Der Niederschlag wird von der heißen Lösung abfiltriert, mit heißem Toluol reichlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an 1-Benzyl-4-(4'-pyridyl)-pyridinium chlorid beträgt 25,2 g.

10

Elementaranalyse:  $C_{17}H_{15}N_2Cl$  (282,78)

Ber.: C71,21; H5,35; N9,91; Cl 12,54

Gef.: C71,90; H5,60; N9,70; Cl 12,60.

15

b) 20 g (0,056 mol) dieses Produktes werden in 200 ml DMF bei 150°C gelöst, 10,3 g (0,067 mol) Vinylbenzylchlorid wird zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 4 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf 100°C wird der Niederschlag abfiltriert, mit DMF und Toluol gewaschen und getrocknet. Das rosafarbige Produkt wird in Wasser mit Aktivkohle 15 min aufgerührt, von der Aktivkohle durch Filtration befreit und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Die Ausbeute an hellgelbem 1-(Vinyl-benzyl)- 1'-benzyl -4,4'-bipyridinium dichlorid beträgt 15,3 g.

20

25

Auf der Basis von diesem Produkt werden analog 1.10b die folgenden Monomere hergestellt:

1.18. I-(Vinyl-benzyl)- I'-benzyl -4,4'-bipyridinium difluoroborate

Elementaranalyse: C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F<sub>8</sub> (538,09)

Ber.: C58,04; H4,50; N5,21 Gef.: C57,10; H4,60; N5,30.

- 1.19. l-(Vinyl-benzyl)- l'-benzyl -4,4'-bipyridinium ditetraphenylborat
- 1.20. 1-(Vinyl-benzyl)- 1'-[4-(10-phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-butyl]-4,4'-bipyridiniun difluoroborat

20,3 g 4,4'-Dipyridyl und 24,9 g 5-(4-Brombutyl)-10-Phenyl-5,10 dia) hydrophenazin (1.6.a) werden in 330 ml 24h bei 70°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit 150 ml Aceton gewaschen. Nach dem Trocken erhält man 28,6 g 1-[4-(10-Phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-butyl]-4-(4'-pyridyl)-pyridiniumbromid

Elementaranalyse: C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>Br (549,51)

Ber.: C69,94; H5,32; N10,20; Br14,54;

Gef.: C69,60; H5,50; N10,00; Br14,90.

10

15

5

27 g dieses Produktes und 38 ml Vinylbenzylchlorid werden in 310 ml b) N-Methyl-2-pyrrolidon 15 h bei 70°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 600 ml Toluol verdünnt. Das ausgefallende Produkt wird abfiltriert, mit Toluol und Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet. Man erhält 21,2 g eines dunkelgrünen Produktes. 3,95 g davon werden in 100 ml Methanol gelöst und mit einer Methanol-Lösung von 18,2 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat versetzt. Das ausfallende hell-grüne Produkt wird abfiltriert, mit Methanol ausreichend gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,35 g.

20

Elementaranalyse:  $C_{41}H_{38}B_2F_8N_4$  (760,39)

Ber.: C64,76; H5,04; N7,37; Gef.: C64,40; H5,30; N7,30.

25 Analog wird

> 1-(Vinyl-benzyl)-1'-[4-(10-phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-butyl]-4,4'-bipyridiniun ditetraphenylborat hergestellt.

# 1.22. I-(II-Hydroxyundecyl)-I'-benzyl-4,4'-bipyridinium dibromid

a) 70 g 11-Bromundecanol in 50 ml o-Xylol werden beim Rühren unter Rückfluß zu einer Lösung 56,6 g (30% Überschuß) 4,4'-Dipyridyl in 100 ml o-Xylol zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 2 h weiter gerührt. Nach dem Abkühlen auf 100°C wird der Niederschlag von der heißen Lösung abfiltriert, mit heißem o-Xylol und nachträglich mit heißem Toluol reichlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an 1-(11-Hydroxyundecyl)-4-(4'-pyridyl)pyridinium bromid beträgt 83 g.

Elementaranalyse: C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>BrN<sub>2</sub>O (408,4) Ber.: C61,76; H7,90; Br19,56; N6,86.

Gef.: C61,20; H7,70; Br20,20; N6,70.

b) 35 g von diesem Produkt werden in 100 ml N-Methyl-2-pyrrolidon bei 150°C gelöst. 17,7 g Benzylbromid werden tropfenweise zu dieser Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 0,5 h weiter gerührt. Nach dem Abkühlen bis 100°C wird der Niederschlag von der heißen Lösung abfiltriert, mit heißem NMP und nachträglich mit heißern Dioxan reichlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute von dem hellgelben Produkt beträgt 50 g.

5

10

. •

15

20

Auf der Basis dieses Produktes 1.10b werden analog die folgenden Monomere hergestellt:

5 1.23. 1-(11-Hydroxyundecyl)-1'-benzyl -4,4'-bipyridinium difluoroborate

Elementaranalyse: C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O (592,23)

Ber.: C56,79; H6,47; N4,73.

Gef.: C56,80; H6,40; N4,70.

10 1.24. 1-(11-Hydroxyundecyl)-1'-benzyl-4,4'-bipyridinium di(cyanotriphenylborat)

Elementaranalyse: C<sub>66</sub>H<sub>68</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O (954,93)

Ber.: C83,02; H7,18; N5,87.

Gef.: C82,60; H7,20; N5,90.

# Beispiel 2 Synthese der Polymeren

5 2.1.  $B = -(CH_2)_{5-}$ ;  $G = BF_4$ 

10

15

2) G = BF4

3,25 g (0,0208 mol) 4,4'-Bipyridin und 10 g (0,0208 mol) Monomer 1.1 werden in 30 ml Diethylenglykol bei 180°C unter Argon-Atmosphäre 4 h gerührt, abgekühlt, mit 300 ml Dioxan versetzt und 30 min unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und in 50 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wird in eine Lösung von 30 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat in 300 ml Methanol unter gutem Rühren getropft.

Ein grüner Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8,2 g.

Analog wird das Polymer

2.2.  $B = -(CH_2)_2 - O - (CH_2)_2 - G = BF_4$  auf der Basis von Monomer 1.2 hergestellt.

2.3. B = p-(-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-), G = BF<sub>4</sub>
3,4 g (0,0218 mol) 4,4'-Bipyridin und 10 g (0,0218 mol) Monomer 1.3 werden in 30 ml DMF bei 50°C unter Argon-Atmosphäre 24 h gerührt. Der weitere Lauf der Synthese ist analog 2.1. Ausbeute: 12,7 g.

5

Analog wird das Polymer

15

2.4.  $B = m-(-CH_2-C_6H_4-CH_2-)$ ;  $G = BF_4$  auf der Basis von Monomer 1.4 hergestellt.

In einer elektrochromen Vorrichtung gemäß Beispiel 10 wird für das Polymer 2.4 eine graublaue Färbung mit Absorptionsmaxima bei 453, 482, 565, 606, 662 nm erzielt.

Alle anderen Polymere des Beispiels 3 zeigen bei diesen Bedingungen ähnliche blaugrüne Färbung mit mehreren Absorptionmaxima, die zwei stärkste von denen liegen in den Bereichen 455-490 nm und 590-620 nm.

10 2.5. 1.0 g (0,00217 mol) Monomer 1.3 , 1,32 g (0,00217 mol) Monomer 1.10 und 0,801 g (0,00435 mol) 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan werden in 10 ml DMF 4 h unter Argonatmosphäre bei 80°C gerührt:

1) G = Cl, G = Cl -.
2) G = BF<sub>4</sub>

Die Reaktionsmischung wird im Vakuum zur Trockene eingeengt und weiter 2.1 analog bearbeitet. Ausbeute 0,9 g.

10

2.6. 5,72 g (0,005 mol) Monomer 1.13, 1,5 g (0,005 mol) Monomer 1.7 und 2,52 g (0,01 mol) 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) werden in 15 ml DMF bei 80°C unter Argonatmosphäre 48 h gerührt.

Die Reaktionsmischung wird im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird dreimal mit Methanol aufgeckocht, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute beträgt 7,78 g.

2.7. wird analog 2.6 aus den Monomeren 1.12 und 1.7 hergestellt. Ausbeute: 66,8% d.Th.

# Beispiel 3 Synthese der Polymeren

3.1.  $G' = BF_4^-$ :

ERSATZBLATT (REGEL 26)

9,4 g (0,06 mol) 4,4'-Bipyridin und 18 g (0,06 mol) 1, 10- Dibromdecan werden in 30 ml Diethylenglykol bei 190°C unter Argonatmosphäre 4 h gerührt, abgekühlt, mit 300 ml Dioxan versetzt und 30 min mit Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und in 100 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wird in die Lösung von 60 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat in 600 ml Methanol unter gutem Rühren zugetropft. Ein Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,0 g.

. 10

5

In einer elektrochromen Vorrichtung gemäß Beispiel 5 wird für das Polymer 3.1 in einer Lösung mit 5,10-Dimethyl-5,10-Dihydrophenazin eine blaugrüne Färbung mit Absorptionmaxima bei 435, 450, 462, 570, 604, 660 nm erzielt.

15

Alle anderen Polymere des Beispiels 3 zeigen bei diesen Bedingungen ähnliche blaugrüne Färbung mit mehreren Absorptionmaxima, die beiden intensivsten liegen in den Bereichen 455-490 mn und 590-620 nm.

# 3.2. Ein Polymer folgender Struktur:

20

$$G^{-} = B(Ph)_{4}^{-}$$

$$G^{-} = B(Ph)_{4}^{-}$$

wird aus 3g (0,00264 mol) Monomer 1.13 und 0,66 g (0,00264 mol) 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) analog 2.6 hergestellt. Ausbeute beträgt 3,3 g.

- 3.3. Ein Polymer mit G = BF<sub>4</sub> wird aus 5,45 g (0,0081 mol) Monomer 1.12 und 2,03 g (0,0081 mol) 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) analog 3.2 hergestellt. Die Ausbeute beträgt 2,2 g.
- 5 3.4.  $G' = BF_4'$ :

$$BF_4$$
 $BF_4$ 
 $BF_4$ 

1.0 g Monomer 1.18 und 0,05 g α,α'-Azo-isobutyronitril werden in 10 ml

DMF bei 70°C unter Argon-Atmosphäre 48 h gerührt und im Vakuum zur

Trockene eingeengt. Der Rückstand wird dreimal mit Methanol aufgeckocht,

abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,09 g.

# Beispiel 4 Synthese der Polymeren

15

4.1. 2 g (0,00435 mol) Monomer 1.3 und 1,325g (0,00435 mol) 4,4'-Iso-propylidenediphenol Dikaliumsalz:

werden in 6 ml 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon bei 110°C unter Argon-Atmosphäre 4 h gerührt, abgekühlt und mit 200 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt, in Methanol mehrmals mit Rückfluß gekocht und in Hochvakuum bei 150°C 2h getrocknet.

Ausbeute: 0,65 g.

### 4.2. Das Polymer folgender Struktur:

10

5

wird aus Monomer 1.7 und 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) 3.2 analog hergestellt. Ausbeute: 43% d.Th.

### Beispiel 5

15

20

25

Es wurde eine elektrochrome Zelle aus zwei ITO-beschichteten Glasplatten und einem Dichtungsring (Dicke 0.2 mm) gebaut, wie sie in US-A 4,902,108 in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben ist. Sie wurde über eine Öffnung in dem Dichtungsring befüllt mit einer Lösung von 94 mg der polymeren elektrochromen Verbindung 3.1 und von 42 mg des Dihydrophenazins der Formel

in 10 ml wasserfreiem Propylencarbonat. Die Farbe der Lösung in der Zelle war blaßgelb. Nach Anlegen einer Spannung von 0.9 V färbte sich die Lösung rasch tief

blaugrün, nach Abschalten der Stromzufuhr entfärbte sich der Zellinhalt innerhalb von ca. 30 s wieder und resultierte in dem ursprünglichen Blaßgelb. Mehr als 100 000 solcher Schaltzyklen wurden ohne irgendwelche Veränderungen überstanden.

Die blaugrüne Färbung zeigte Absorptionmaxima bei 435, 450, 462, 570, 604, 660 nm.

Wenn die Glasscheibe gegenüber der ITO-beschichteten Seite versilbert war, erhielt man einen verdunkelbaren Spiegel.

10

15

#### Beispiel 6

Es wurde wie in Beispiel 5 beschrieben ein Versuch gemacht, wobei anstelle von Polymer 3.1 Polymer 3.3 genommen wurde. Nach dem Anlegen einer Gleichspannung von 0,9 V färbte sich der blaßgelbe Zellinhalt rasch intensiv grünlich blau. Diese Farbe verschwand nach dem Abschalten der Spannung wieder, wobei ein Kurzschließen der Zelle zu einer rascheren Entfärbung führte.

#### Beispiel 7

20

Es wurde eine elektrochrome Zelle aus zwei ITO-beschichteten Glasplatten gebaut. Dies geschah mit einem geeigneten Kleber als Dichtmaterial, in den der Abstandhalter (fein gemahlener Quarzsand mit definierter Verteilung des Korndurchmessers d(max.) = 200 μm) eingerührt war.

25

30

Die Befüllung der Zelle mit einer Lösung, die 0,02 molar an der polymeren elektrochromen Verbindung 2.7 in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) war, erfolgte unter Stickstoff-Atmosphäre in einer Glovebox. Der Verscluß der Zelle erfolgte ebenfalls in der Glovebox mit einem geeigneten Dichtmaterial. Der Zellinhalt war vor dem Anlegen einer Spannung blaßgelb bis farblos. Nach dem Anlegen einer Gleichspannung von 0,9 V färbte sich der Zellinhalt rasch intensiv grünlich blau. Diese Farbe verschwand nach dem Abschalten der Spannung wieder, wobei ein Kurzschließen der

Zelle zu einer rascheren Entfärbung führte. Der Endzustand der Zellfärbung war dann wieder blaßgelb, wie zu Beginn.

#### Beispiel 8

5

Es wurde wie in Beispiel 7 beschrieben ein Versuch gemacht, wobei anstatt des Polymers 2.7 Polymer 2.6 genommen wurde. Die Farbänderung des Zellinhaltes ist nach dem Anlegen und nach dem Abschalten einer Gleichspannung von 0,9 V analog Beispiel 7.

10

15

25

30

#### Beispiel 9

Es wurde wie in Beispiel 7 beschrieben ein Versuch gemacht, wobei anstatt 0,02 molarer Lösung des Polymers 2.7 eine Lösung von zwei Polymeren 3.3 und 4.2 (jedes in 0,01 molar) genommen wurde. Die Farbänderung des Zellinhaltes ist nach dem Anlegen und nach dem Abschalten einer Gleichspannung von 0,9 V analog Beispiel 7.

#### Beispiel 10

20 Es wurde eine elektrochrome Anzeigevorrichtung (Display) gebaut.

Eine mit ITO beschichtete Glasplatte (Widerstand 12 Ω/□) wurde mit einem handelsüblichen Photolack, z.B. ®Positiv 20 (Kontakt Chemie, Iffezheim) auf der beschichteten Seite besprüht und im Dunkeln bei 50 bis 70°C während 1 h getrocknet. Dann wurde die Lackschicht mit einer Folie bedeckt, die gemäß Fig. 1 schwarze Segmente in einer transparenten Umgebung enthielt. Diese Folie wurde gemäß einer am Computer hergestellten Vorlage mit einem Laserdrucker bedruckt. Durch diese Folie wurde nun die Photolackschicht mit UV-Licht (aus einer Quecksilberlampe, z.B. ®HBO 200W/2 (Osram) oder aus einer Xenon-Hochdrucklampe ®XBO 75W/2 (Osram) während 1 bis 5 min belichtet. Die Folie wurde entfernt und die Lackschicht in einem Natronlaugebad (7 g Natriumhydroxid pro Liter Wasser) so behandelt, daß die unbelichteten Stellen abgespült wurden. Nun wurde die so vorbereitete Glasplatte

10

15

20

25

30

in ein Bad aus 67 g FeCl<sub>2</sub> x 4 H<sub>2</sub>O, 6 g SnCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O, 104 ml Wasser und 113 ml 37-gew.-proz. Salzsäure gelegt, wodurch die ITO-Schicht an den lackfreien, ehemals unbelichteten Stellen abgelöst wurde. Die verbliebene Lackschicht wurde mit Aceton entfernt. Man erhielt eine Glasplatte (1), die Segmente (4), Leiterverbindungen (3) und Kontakte (2) trug.

Aus einer 0.05 mm dicken Polyethylenfolie wurde ein rechteckiger Ring ausgeschnitten. An einer seiner Längsseiten wurde ein etwa 1-2 cm langes Stück entfernt (5). Diese Folie wurde nun auf die mit ITO beschichtete Seite einer zweiten Glasplatte (7) gelegt. Außerhalb der Folie - mit Ausnahme der Öffnung (6) - wurde ein Zweikomponentenkleber, beispielsweise UHU® plus endfest 300 (UHU GmbH, Bühl) aufgestrichen. Nun wurde die wie oben beschrieben hergestellte geätzte Glasplatte (1) so auf die Folie gelegt, daß die ITO-Schicht auf der Seite der Folie lag (s. Abbildung 2). Man ließ nun den Zweikomponentenkleber aushärten, eventuell durch leichtes Erwärmen auf ca. 40 °C.

Nun wurde die Zelle unter Stickstoffatmosphäre mit einer Lösung aus 572 mg der polymeren elektrochromen Substanz 2.4 in 10 ml wasserfreiem Propylencarbonat über die Öffnung (6) befüllt, beispielsweise mit Hilfe einer feinen Pipette oder durch Einziehen der Lösung im Vakuum. Die Einfüllöffnung (6) wurde nun mit einem passenden Stück Polyethylenfolie gefüllt und mit Zweikomponentenkleber dicht verschlossen.

Durch Anlegen einer Spannung von 0.9 V an die Kontakte (2) der Segmente (Minuspol) und die nichtgeätzte zweite Platte (7) (Pluspol) bildete sich während 2 s ein tief graublaues Bild der kontaktierten Segmente aus. Es konnten so alle mittels 7 Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern graublau auf blaßgelbem Untergrund dargestellt werden. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild während einiger Sekunden wieder. Die Segmente wurden kantenscharf abgebildet. Auch nach mehrstündigem Dauerbetrieb in senkrechter Stellung der elektrochromen Anzeigevorrichtung waren die Segmente gleichmäßig gefärbt und zeigten scharfe Kanten.

Mehr als 100 000 solcher Schaltcyclen wurden ohne Veränderung überstanden. Die graublaue Färbung zeigte Absorptionsmaxima bei 453, 482, 565, 606, 662 nm.

#### Beispiel 11

Beispiel 5 wurde wiederholt, jedoch wurden der elektrochromen Lösung 1,44 g des UV-Absorbers der Formel

10 -

15

20

5

zugesetzt. Das Verhalten der Zelle beim Ein- und Ausschalten des Stromes blieb unverändert. Während die Zelle nach Beispiel 5 nach 14 Tagen Belichtung im Xenontester im ausgeschalteten Zustand bereits braun verfärbt war, blieb diese Zelle unter gleichen Bedingungen farblich und in ihrer Funktion völlig unverändert.

#### Beispiel 12

Beispiel 10 wurde wiederholt, jedoch wurden der elektrochromen Lösung 1,16 g des UV-Absorbers der Formel

25

zugesetzt. Das Verhalten der Anzeigevorrichtung beim Ein- und Ausschalten des Stromes blieb unverändert. Während die Zelle nach Beispiel 10 nach 14 Tagen Belichtung im Xenontester im ausgeschalteten Zustand bereits braun verfärbt war, blieb diese Zelle unter gleichen Bedingungen farblich und in ihrer Funktion völlig unverändert.

#### Beispiel 13

5

15

20

25

Es wurde wie in Beispiel 6 beschrieben eine mit ITO beschichtete Glasplatte geätzt. Man erhielt eine Glasplatte (1), die Segmente (4), Leiterverbindungen (3) und Kontakte (2) trug.

10 Eine zweite mit ITO beschichtete Glasplatte (7) wurde unter Stickstoff-Atmosphäre in einer Glovebox mit einer 30 gew.-proz. Lösung des in Beispiel 6 benutzten elektrochromen Polymeren in Dimethylformamid auf der mit ITO beschichteten Seite auf etwa ¼ der Fläche gleichmäßig bestrichen. Ebenfalls in der Glovebox wurde die Platte (1) mit ihrer geätzten Seite auf diesen Lösungsauftrag aufgelegt, so daß die beiden Platten wie in Fig. 2 gezeigt aufeinander zu liegen kamen. Die beiden Platten wurden nun mit der Hand kräftig aufeinander gepreßt und leicht gegeneinander verrieben, so daß eventuell eingeschlossene Luftblasen entweichen konnten. Dabei wurde ein Teil der viskosen Lösung herausgepreßt und sorgsam mit einem Tissue-Papier abgewischt. Die Schichtdicke der Lösungsschicht zwischen den beiden Platten betrug nun 30 µm. In der Glovebox wurden nun mit einer Heißklebepistole ®Pattex Supermatic (Henkel KGaA, Düsseldorf) die vier Kanten der zwischen den Platten (1) und (7) eingesperrten Lösungsschicht versiegelt. Anschließend wurde die ausgehärtete Heißklebernaht mit einem Epoxi-Kleber ®Körapox 735 (Kömmerling, Pirmasenz) umhüllt und somit mechanisch stabilisiert. Die Aushärtung des Epoxi-Klebers erfolgte bei Raumtemperatur über Nacht.

Man erhielt so eine Zelle, die der des Beispiels 10 ähnlich war, aber mit geringerem Schichtabstand.

30 Durch Anlegen einer Spannung von 1.2 V an die Kontakte (2) der Segmente (Minuspol) und die nichtgeätzte zweite Platte (7) (Pluspol) bildete sich innerhalb 1 s ein tief blaugraues Bild der kontaktierten Segmente aus. Es konnten so alle mittels 7 Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern blaugrau auf blaßgelbem Untergrund dargestellt werden. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild innerhalb 1 s wieder. Die Segmente wurden kantenscharf abgebildet. Auch nach mehrstündigem Dauerbetrieb in senkrechter Stellung der elektrochromen Anzeigevorrichtung waren die Segmente gleichmäßig gefärbt und zeigten scharfe Kanten.

Mehr als 10 000 solcher Schaltcyclen wurden ohne Veränderung überstanden. Die blaugraue Färbung zeigte Absorptionsmaxima bei 453, 482, 565, 606, 662 nm.

10

15

20

25

30

5

#### Beispiel 14

Zwei mit ITO beschichtete Platten (Widerstand 12  $\Omega/\Box$ ) im Format 5x5 cm2 wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in der Glovebox mit einer 0.075-molaren Lösung des in Beispiel 6 verwendeten elektrochromen Polymeren in Dimethylformamid auf der ITO-Seite auf etwa ¾ der Fläche gleichmäßig bestrichen und exakt waagrecht gelagert. Während 4-5 h verdunstete das Lösungsmittel in der Stickstoffatmosphäre komplett und man erhielt einen blaßgelben, transparenten Überzug des elektrochromen Polymeren auf den Platten. Nun wurden in der Glovebox auf eine dieser Beschichtungen 5 Tropfen einer 25 gew.-proz. Lithiumperchloratlösung in Acetonitril aufgetragen. Die zweite Platte wurde mit ihrer beschichteten Seite so auf diese Lösung aufgelegt, daß die mit dem Polymeren beschichteten Flächen übereinander zu liegen kamen und die nicht beschichteten Flächen nach je einer Seite frei abstehen. Die Platten wurden nun zusammengedrückt und die austretende Lösung mit einem Tissue-Tuch abgewischt. Der Abstand zwischen den beiden mit ITO beschichteten Glasplatten betrug nun 10  $\mu$ m. Wie in Beispiel 13 beschrieben wurde nun die Vorrichtung an den vier Kanten mit Heißkleber abgedichtet und mit Epoxi-Kleber gesichert.

Man erhielt so eine elektrochrome Vorrichtung. Durch Anlegen einer Spannung von 1.5 V an die beiden abstehenden, nicht beschichteten Flächen der beiden Platten erhielt man während 1-2 s eine intensive flächige blaugraue Einfärbung, die nach Abschalten der Spannung und Kurzschluß während 1-2 s wieder vollständig verschwand.

20

25

30

### <u>Patentansprüche</u>

- 1. Elektrochromes System, enthaltend
- 5 mindestens einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten RED<sub>1</sub>, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX<sub>1</sub> übergeht, und
- mindestens einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substi10 tuenten OX<sub>2</sub>, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED<sub>2</sub>
  übergeht,

wobei mit mindestens einer Elektronenabgabe bzw. Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird,

- dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten RED<sub>1</sub> oder OX<sub>2</sub> in einem löslichen Polymer kovalent gebunden ist.
- Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Polymer der Formel (I) genügt

$$E-\overline{\left[\cdots\right]} \left(B_1-Z-\right)_a \cdots \left(B_2-Y-\right)_b \cdots - B-E$$
 (I),

worin

die Einheiten -B<sub>1</sub>-Z- und -B<sub>2</sub>-Y- alternierend, statistisch oder blockweise miteinander verknüpst sind,

Y und Z unabhängig voneinander ein Rest RED, oder OX2 ist, wobei

OX<sub>2</sub> für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED<sub>2</sub> übergeht, wobei mit der Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

10

5

RED<sub>1</sub> für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX<sub>1</sub> übergeht, wobei mit der Elektronenabgabe eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

B für B<sub>1</sub> oder B<sub>2</sub> steht,

20

30

15

- B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> gleiche oder unterschiedliche Brückenglieder sind,
- E eine Endgruppe der Polymerkette ist,

25 a und b für die Molenbrüche der Monomereinnheiten -B<sub>1</sub>-Z- und -B<sub>2</sub>-Y- stehen, die beliebige Werte zwischen 0 und 1 aufweisen, wobei a = 1-b ist,

c für einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad  $c_n$  steht und 3 bis 200 000 beträgt, wobei das Verhältnis zwischen  $c_n$  und dern gewichtsmittleren Polymerisationsgrad  $c_w$  (Polymolaritätsindex)  $Q = c_w/c_n$  zwischen 1,1 und 100 liegt.

15

25

3. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Polymer ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (II) bis (VIII)

5  $E-(-B_1-Z-)_c-B_1-E$  (II),

 $E-(-B_2-Y-)_c-B_2-E$  (III),

 $E = \left[ \left( B_1 - Z \right)_{C_1} \left( B_2 - Y \right)_{C_2} \right]_{C/(C_1 + C_2)} B - E \qquad (IV),$ 

 $E = \left[\left(B_1 - Z\right)_{C_1} \left(B_2 - Y\right)_{C_2}\right] - B_2 - E \qquad (V),$ 

 $E-(-B-Z-B-Y-)_c-B-E$  (VI),

 $E = \frac{1}{C_1} B_1 - Z_{C_1} + \frac{1}{C_2} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_2 = \frac{1}{C_1} B_2 - E_1 = \frac{1}{C_1} B_$ 

 $E = \begin{bmatrix} B_1 - Z - (B_2 - Y) \end{bmatrix} = B_2 - E$  (VIII),

wobei B, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, E, Y, Z, c, a und b die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung
haben und c<sub>1</sub> und c<sub>2</sub> einen mittleren Polymerisationsgrad darstellen, wobei  $(c_1 + c_2) \le 1 \text{ ist.}$ 

Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> unabhängig voneinander O, -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- oder
 -[Y<sup>1</sup><sub>s</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Y<sup>2</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub>- Y<sup>3</sup>]<sub>o</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-Y<sup>4</sup><sub>q</sub>- ist, wobei

Y<sup>1</sup> bis Y<sup>4</sup> unabhängig voneinander O, S, NR<sup>19</sup>, COO, OCO, CONH,

OCONH, NHCONH, C(=0), OC(=0)O, -CH=CH- (trans- und cis), -CH<sub>2</sub>-CH=CH-, -C $\equiv$ C-, -CH<sub>2</sub>-C $\equiv$ C-, (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkandiyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Arylen oder (C<sub>7</sub>-C<sub>4</sub>)-Arylalkylen, insbesondere p- und m-Dimethylen-phenylen oder ein heterocyclischer Rest der Struktur

5

$$- \bigvee_{O} - \bigvee_{N} - \bigvee_{N} - \bigvee_{N} = ist,$$

n eine ganze Zahl von 1 bis 16 ist,

m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 12 sind,

o eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und

q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

15

- 5. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Polymeren der Formeln (I) (VIII)
- mindestens eine Substanz OX<sub>2</sub> ausgewählt aus den Formeln (IX) bis (XVIII)

20

$$R_1$$
  $R_5$   $R_6$   $R_3$ 
 $R_2$   $R_7$   $R_8$   $R_4$   $2G^-$ 

(IX)

$$R_9$$
  $R_{10}$ 

$$N_1$$

$$R_3$$
  $R_4$   $2G^{-1}$ 

$$(X)$$

5

10

15

$$B_3$$
  $R_1$   $R_5$   $R_6$   $R_3$   $R_3$   $R_6$   $R_5$   $R_1$   $R_6$   $R_5$   $R_1$   $R_2$   $R_7$   $R_8$   $R_4$   $R_4$   $R_8$   $R_7$   $R_2$   $AG^-$  (XII)

$$R_{11} \xrightarrow{B_3} B_4 \xrightarrow{2G} G \xrightarrow{C} C$$

$$R_{12} \xrightarrow{B_3} N \xrightarrow{C} C \xrightarrow{C} C$$

$$(XIII) \qquad (XIIII)$$

$$B_{3}-N \xrightarrow{O} O \longrightarrow Z_{1}-O \longrightarrow Z_{2}G$$

$$(XIV)$$

$$(XV)$$

enthalten ist, worin

 $R_1$  bis  $R_4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_2-C_{12})$ -Alkenyl,  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkyl,  $(C_7-C_{15})$ -Aralkyl oder  $(C_6-C_{10})$ -Aryl sind,

5

10

15

20

25

30

R <sub>5</sub> und R <sub>6</sub> oder R <sub>7</sub> und R	8 Wasserstoff	oder	gemeinsam	eine	$-(CH_2)_2-$	oder
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - Brücke sir	d,					

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- oder -CH=CH-Brücke sind,

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>17</sub> und R<sub>18</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl sind,

 $R_{13}$  und  $R_{14}$  unabhängig voneinander O, N-CN, C(CN)<sub>2</sub> oder N-(C<sub>6</sub>C<sub>10</sub>)-Arylsind,

R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> eine -CH=CH-CH=CH-Brücke ist,

E<sub>1</sub> ein O- oder S-Atom ist,

eine direkte Bindung, -CH=CH-, -C(CH<sub>3</sub>)=CH-, -C(CN)=CH-,
-CCl=CCl-, -C(OH)=CH-, -CCl=CH-,-CH=CH-, -CH=N-N=CH-,
-C(CH<sub>3</sub>)=N-N=C(CH<sub>3</sub>)- oder -CCl=N-N=CCl- ist,

 $Z_2$  -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, p oder m- CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>- ist,

r eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und

G ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion ist; und/oder

mindestens eine Substanz RED<sub>1</sub> ausgewählt aus den Formeln
 (XIX) bis (XXV)

enthalten ist, worin

15

 $R_{21}$ , und  $R_{22}$  ( $C_1$ - $C_8$ )-Alkyl, ( $C_2$ - $C_{12}$ )-Alkenyl, ( $C_3$ - $C_7$ )-Cycloalkyl, ( $C_7$ - $C_{15}$ )-Aralkyl oder ( $C_6$ - $C_{10}$ )-Aryl sind,

R<sub>23</sub> bis R<sub>28</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl sind,

5

R<sub>29</sub> bis R<sub>35</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Cyano, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl sind, oder

R<sub>29</sub>, R<sub>30</sub> und R<sub>34</sub>, R<sub>35</sub> unabhängig voneinander gemeinsam eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- oder -CH=CH-CH=CH-Brücke sind,

10

E<sub>2</sub> ein O- oder S-Atom oder die Gruppen N-B<sub>4</sub> oder C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist,

E<sub>3</sub> und E<sub>4</sub> ein O- oder S-Atom oder die Gruppe NR<sub>36</sub> sind,

15

 $R_{36}$  (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl ist und

v eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,

20

falls B<sub>3</sub> gleich B<sub>4</sub> ist, B<sub>3</sub> und B<sub>4</sub> gleich B<sub>1</sub> oder B<sub>2</sub> sind,

falls  $B_3$  ungleich  $B_4$  ist oder  $B_4$  fehlt,  $B_3$  -[Y¹s-(CH2)m-Y²-(CH2)c-Y³]o-Y⁴ ist, wobei

25

Y<sup>1</sup> O, NR<sup>19</sup>, COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, C(=O), OC(=O)O, -CH<sub>2</sub>-CH=CH- (trans- und cis-), -CH<sub>2</sub>-C $\equiv$ C-, (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkandiyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Arylen oder (C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)-Arylalkylen ist,

30

Y<sup>2</sup> O, NR<sup>19</sup> COO, OCO, CONH, -CH=CH- (trans- und cis-), -C=C-, (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkandiyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Arylen ist,

Y<sup>3</sup> O, NR<sup>19</sup> COO, OCO, CONH oder (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Arylen ist und

Y<sup>4</sup> ausgewählt aus

$$B_{5}$$
  $B_{5}$   $B_{5}$ 

ist,

wobei

B<sub>5</sub> B<sub>1</sub> oder B<sub>2</sub> ist und

10

5

R<sub>20</sub> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-carbonyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl, Halogen oder Cyano ist,

15

B<sub>4</sub> fehlt oder Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl, Halogen, Cyano oder Nitro ist, und

B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

- Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein redox-inertes Lösungsmittel, ein oder mehrere inerte Leitsalze, Verdicker und/oder UV-Absorber enthält.
- Elektrochrome Vorrichtung enthaltend das elektrochrome System gemäß
   Anspruch 1.
  - 8. Lösliches Polymer der Formel I

$$E-\overline{\left[\cdots\right.}\left(B_{1}\text{-}Z\text{-}\right)_{a}\cdots\left(B_{2}\text{-}Y\text{-}\right)_{b}\overline{\left.\cdots\right]}_{c}\text{-}B\text{-}E$$
 (I),

worin

5.

die Einheiten -B<sub>1</sub>-Z- und -B<sub>2</sub>-Y- alternierend, statistisch oder blockweise miteinander verknüpft sind,

Y und Z unabhängig voneinander ein Rest RED1 oder OX2 ist, wobei

10

OX<sub>2</sub> für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED<sub>2</sub> übergeht, wobei mit der Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

15

20

RED<sub>I</sub> für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX<sub>I</sub> übergeht, wobei mit der Elektronenabgabe eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

25

B für B<sub>1</sub> oder B<sub>2</sub> steht,

B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> gleiche oder unterschiedliche Brückenglieder sind,

30

E eine Endgruppe der Polymerkette ist,

a und b für die Molenbrüche der Monomereinnheiten -B<sub>1</sub>-Z- und -B<sub>2</sub>-Y- stehen, die beliebige Werte zwischen 0 und 1 aufweisen, wobei a = 1-b ist,

- 5 c für einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad  $c_n$  steht und 3 bis 200 000 beträgt, wobei das Verhältnis zwischen  $c_n$  und dem gewichtsmittleren Polymerisationsgrad  $c_w$  (Polymolaritätsindex)  $Q = c_w/c_n$  zwischen 1,1 und 100 liegt.
- Verfahren zur Herstellung der löslichen Polymere gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere RED<sub>1</sub> und/oder OX<sub>2</sub> enthaltende Monomere der Formeln XXVI XXVIII

 $X^{1}-B^{6}-OX^{2}-B^{7}-X^{2}$  (XXVI),

15

 $X^1$ -B<sup>6</sup>-RED<sup>1</sup>-B<sup>7</sup>-X<sup>2</sup> (XXVII),

 $X^1$ -B<sup>6</sup>-OX<sup>2</sup>-B<sup>8</sup>-RED<sup>1</sup>-B<sup>7</sup>-X<sup>2</sup> (XXVIII),

20 worin

- OX<sup>2</sup> für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystem steht, und
- 25 RED¹ für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redoxsystem steht,
  - B<sup>6</sup>, B<sup>7</sup>, B<sup>8</sup> die Brückenglieder sind
- 30 X¹ und X² jeweils für mindestens eine zur Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition oder zur polymeranalogen Reaktion befähigte Gruppe steht,

5

10

15

einer Polymerisations-, Polykondensations-, Polyadditionsreaktion oder polymeranaloge Reaktion unterworfen werden.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in den Monomeren der Formeln XXVI bis XXVIII

OX<sup>2</sup> für einen Rest der Formeln IX bis XVIII steht,

$$R_{1}$$
  $R_{5}$   $R_{6}$   $R_{3}$   $R_{9}$   $R_{10}$   $R_{10}$   $R_{10}$   $R_{2}$   $R_{2}$   $R_{3}$   $R_{4}$   $R_{5}$   $R_{5}$   $R_{6}$   $R_{3}$   $R_{4}$   $R_{5}$   $R_{5}$   $R_{6}$   $R_{7}$   $R_{8}$   $R_{4}$   $R_{4}$   $R_{4}$   $R_{5}$   $R_{5}$   $R_{7}$   $R_{8}$   $R_{8}$   $R_{4}$   $R_{4}$   $R_{5}$   $R_{7}$   $R_{8}$   $R$ 

$$R_{3}$$
 $R_{5}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{6}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{6}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{1}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{8}$ 
 $R_{7}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{2}$ 
 $R_{3}$ 

$$B_3 - N \xrightarrow{\circ} O - Z_1 - O \xrightarrow{\circ} Q \xrightarrow{\circ$$

worin

R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl sind,

 $R_5$  und  $R_6$  oder  $R_7$  und  $R_8$  Wasserstoff oder gemeinsam eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- Brücke sind,

 $R_9$  und  $R_{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- oder -CH=CH-Brücke sind,

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>17</sub> und R<sub>18</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl sind,

R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander O, N-CN, C(CN)<sub>2</sub> oder N-(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Arylsind,

R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> eine -CH=CH-CH=CH-Brücke ist,

10

5

15

E<sub>1</sub> ein O- oder S-Atom ist,

Z<sub>1</sub> eine direkte Bindung, -CH=CH-, -C(CH<sub>3</sub>)=CH-, -C(CN)=CH-, -CCl=CCl-,
-C(OH)=CH-, -CCl=CH-,-CH=CH-, -CH=N-N=CH-,
-C(CH<sub>3</sub>)=N-N=C(CH<sub>3</sub>)- oder -CCl=N-N=CCl- ist,

- $Z_2$  -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, p oder m- CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>- ist,
- 10 r eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und
  - G ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion ist,

und

15

5

RED¹ für einen Rest aus Verbindungen der Formeln XIX bis XXV steht,

worin

5

10

15

20

25

 $R_{21}$  und  $R_{22}$  ( $C_1$ - $C_8$ )-Alkyl, ( $C_2$ - $C_{12}$ )-Alkenyl, ( $C_3$ - $C_7$ )-Cycloalkyl, ( $C_7$ - $C_{15}$ )-Aralkyl oder ( $C_6$ - $C_{10}$ )-Aryl sind,

R<sub>23</sub> bis R<sub>28</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl sind, und

R<sub>26</sub> zusätzlich NR<sup>37</sup>R<sup>37</sup> bedeuten,

R<sub>29</sub> bis R<sub>35</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Cyano, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl sind, oder

 $R_{29}$ ,  $R_{30}$  und  $R_{34}$ ,  $R_{35}$  unabhängig voneinander gemeinsam eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- oder -CH=CH-CH=CH-Brücke sind,

E<sub>2</sub> ein O- oder S-Atom oder die Gruppen N-B<sub>4</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C=O oder SO<sub>2</sub> ist,

E<sub>3</sub> und E<sub>4</sub> ein O- oder S-Atom oder die Gruppe NR<sub>36</sub> sind,

R<sup>36</sup> und R<sup>37</sup> unabhängig voneinander (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl bedeuten und R<sup>36</sup> zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder

R<sup>36</sup> und R<sup>37</sup> in der Bedeutung von NR<sup>36</sup>R<sup>37</sup> gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und

 $R_{36}$  (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl ist,

v eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,

falls B3 gleich B4 ist, B3 und B4 gleich B1 oder B2 sind,

falls  $B_3$  ungleich  $B_4$  ist oder  $B_4$  fehlt,  $B_3$  -[Y<sup>1</sup><sub>s</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Y<sup>2</sup><sub>c</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub>-Y<sup>3</sup>]<sub>o</sub>-Y<sup>4</sup> ist, wobei

Y<sup>1</sup> O, NR<sup>19</sup>, COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, C(=O), OC(=O)O, -CH<sub>2</sub>-CH=CH- (trans- und cis-), -CH<sub>2</sub>-C $\equiv$ C-, (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkandiyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Arylen oder (C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>)-Arylalkylen ist,

Y<sup>2</sup> O, NR<sup>19</sup> COO, OCO, CONH, -CH=CH- (trans- und cis-), -C=C-, (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkandiyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Arylen ist,

Y<sup>3</sup> O, NR<sup>19</sup> COO, OCO, CONH oder (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Arylen ist und

 $Y^4$ 

10

5

15

20

25

$$B_5$$
  $B_5$   $B_5$ 

ist,

5 wobei

 $B_5$   $B_1$  oder  $B_2$  ist und

 $R_{20}$  Wasserstoff,  $(C_1-C_{18})$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxycarbonyl,  $(C_6-C_{10})$ -Aryl, Halogen oder Cyano ist,

B<sub>4</sub> fehlt oder Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl, Halogen, Cyano oder Nitro ist und

 $B_1 \ \text{und} \ B_2 \ \text{die}$  bei den Formeln I bis VIII angegebene Bedeutung haben,

auf den Plätzen von B<sup>3</sup> und B<sup>4</sup> die Brückenglieder B<sup>6</sup>, B<sup>7</sup> und B<sup>8</sup> stehen,

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> jeweils für Halogen, -OH, -O<sup>-</sup>, -COOH, -COO-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl,-O-C(=O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, -COO<sup>-</sup>, -NH<sub>2</sub>, -NH-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, -N=C=O, oder ein tertiäres Stickstoffatom, das drei gleiche oder verschiedene (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl-, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied des 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten darf, oder

X<sup>1</sup> oder X<sup>2</sup> für eine C=C-Doppelbindung, eine -O-C(=O)-CH=CH<sub>2</sub> oder -O-C(=O)-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>-Gruppe steht.

15

10

20

#### 11. Elektrochrome Monomere der Formeln (XXVI bis XXVIII)

X1.B6.OX2.B7.X2

(XXVI),

5

X1-B6-RED1-B7-X2

(XXVII),

X1-B6-OX2-B8-RED1-B7-X2

(XXVIII),

worin

10

15

20

- OX<sup>2</sup> für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, und
- RED<sup>1</sup> für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht, und
  - B6, B7, B8 Brückenglieder sind
- X¹ und X² jeweils für mindestens eine zur Polymerisation, Polykondensation ´ oder Polyaddition befähigte Gruppe stehen.
- 12. Elektrochrome Monomere gemäß Anspruch 11, die der Formel XXIX entsprechen

$$X_1 - B_6 - N$$

$$G - G$$

$$XXIX$$

25

worin

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n$$
- ist,

$$X^{1} = X^{2} = -OH \text{ ist,}$$

n = 2 - 11 ist,

G ausgewählt ist aus Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Dodecylsulfonat, Hexadecylsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-),

10 oder

5

15

20

25

30

 $B^6 = -(CH_2)_n$  mit n=2 -11 ist,

 $B^7$ = -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl, substituiertes -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, (C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>)-Aralkyl,

 $X^{1}$ = -OH ist und

X2 fehlt und

------

G- ausgewählt ist aus der Gruppe Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyanotriphenylborat, Perchlorat, Dodecylsulfonat, Hexadecylsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecarborat (1-),

oder

B<sup>6</sup> = 0, m, p- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>- oder ein Gemisch der Isomeren ist,

 $X^1 = -CH = CH_2$  ist.

į.

ist,

5 X<sup>2</sup> fehlt

und

$$B^8 = -(CH_2)_n - ist,$$

10

n = 2 - 18 ist oder

$$B^8 = 0$$
, m oder p-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>- ist

- ausgewählt ist aus Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9- Dicarba-nido-undecaborat (1-).
- Elektrochrome Monomere gemäß Anspruch 11, die der Formel XXX entsprechen

$$X_1 - B_6 - N - B_7 - X_2$$
 XXX

worin

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n$$
- mit  $n = 2 - 18$  ist,

 $B^6 = B^7 = -(CH_2)_2 - O - (CH_2)_2 - oder o, m oder p - CH_2 - C_6H_4 - CH_2 - ist,$ 

und  $X^1 = X^2 = Halogen$  ist,

oder

10

 $B^6 = B^7 = -(CH_2)_n$ - mit n = 2 - 18 ist, oder

 $B^6 = B^7 = -(CH_2)_2 - O - (CH_2)_2 - ist, oder$ 

o, m oder p-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>- ist,

 $X^{1} = X^{2} = -O-C(=O)-(C_{1}-C_{4})-Alkyl \text{ oder } -O-C(=O)-CH=CH_{2} \text{ oder}$   $-O-C(=O)-C(CH_{3})=CH_{2}$ 

20 oder

 $B^6 = -(CH_2)_n$ - mit n = 2 - 18 ist,

 $B^7 = -Ph ist,$ 

25

 $X^{1} = -O-C(=O)-CH=CH_{2} \text{ oder } -O-C(=O)-C(CH_{3})=CH_{2} \text{ ist und}$ 

X<sup>2</sup> fehlt, oder

30  $B^6 = -(CH_2)_n$  mit n = 2 - 11 ist,

 $B^7 = -(C_6.C_{10})$ -Aryl, substituiertes  $-(C_6-C_{10})$ -Aryl,  $(C_1-C_{18})$ -Alkyl,  $(C_7-C_{24})$  Aralkyl,

 $X^{l} = -OH_2$  ist und

X2 fehlt.

5

$$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n$$
- mit  $n = 3 - 11$  ist,

und 
$$X^1 = X^2 = -OH$$
 ist, oder

10  $B^6 = B^7 = -CH_2 - CH(C_n H_{2n+1}) - mit n = 1 - 18 ist,$ 

und  $X^1 = X^2 = -OH$  ist.

- 14. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die zwei primäre oder sekundäre OH-Gruppen besitzen,
  mit aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten polykondensiert werden.
- Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die zwei primäre Halogen-Gruppen besitzen, mit aliphatischen oder aromatischen Verbindungen, die zwei tertiäre Stickstoffatome besitzen, die ihrerseits drei gleiche oder verschiedene (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-, (C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>)-Aralkyl-, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl-Substituenten tragen oder die Glieder der 4-bis 7-atomaren Ringe sind, polyaddiert werden.
- 25 16. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die mindestens eine C=C-Doppelbindung besitzen, durch radikalische Polymerisation polymerisiert werden.
- 17. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die zwei OH-Gruppen besitzen, mit Dicarbonsäuredichloriden polykondensiert werden.

PCT/EP98/03862

- 18. Lösung, enthaltend ein dipolar aprotisches Lösemittel und ein darin gelöstes Polymer gemäß Anspruch 8.
- 19. Folien oder Beschichtungen, die die Polymeren gemäß Anspruch 8 enthalten.
- 20. Elektrochrome Vorrichtung, die Folien oder Beschichtungen gemäß Anspruch
  19 enthält.

Fig. 1

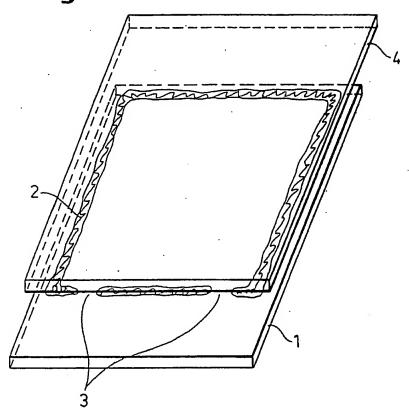
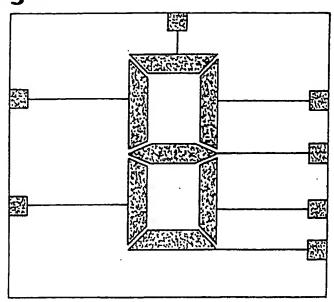
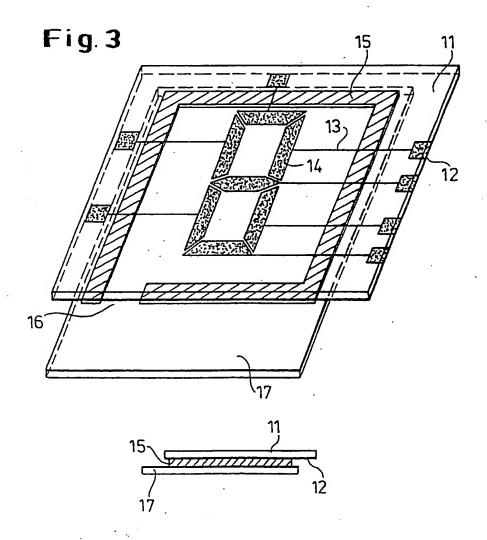


Fig. 2





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

inte .onal Application No

			PCI/EP 98/03862
A. CLASS IPC 6	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K9/02 G02F1/15		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national of	asalfication and IPC	
B. FIELDS	S SEARCHED		
Minimum d IPC 6	tocumentation searched (classification system followed by class CO9K GO2F	stilication symbols)	
Documenta	allon searched other than minimum documentation to the extent	that such documents are includ	ed in the fields searched
Electronic	data base consulted during the international search (name of d	ata base and, where practical, s	earch terms used)
0.000			-
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Calegory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	ne relevant passages	Relavant to claim No.
X	MARGERUM, LAWRENCE D. ET AL: incorporation of pendant redox preformed polymers" J. PHYS. CHEM. (1986), 90(12), CODEN: JPCHAX;ISSN: 0022-3654, see page 2696, column 1 - page column 1; figures I,II; table	2696-702 XP002081128 2697.	1-5, 8-10,18, 19
X	ASHTON, PETER R. ET AL: "Self Spectroscopic, and Electrochem Properties of 'n! Rotaxanes" J. AM. CHEM. SOC. (1996), 118( 4931-4951 CODEN: JACSAT;ISSN: XP002081129 Schema 4 see figure 4	ical 21),	8-12,15, 18
VI Sumb			.
<u> </u>	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family men	nbers are listed in annex.
A° documer conside E° earlier do filing da L° documen which is citation	nt which may throw doubts on priority claim(s) or s cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified)	or priority date and no cited to understand the invention  "X" document of particular cannot be considered involve an inventive statement of particular cannot be considered be considered to considered	ed after the international filing date at in conflict with the application but e principle or theory underlying the relevance; the claimed invention novel or cannot be considered to ep when the document is taken alone relevance; the claimed invention to involve an inventive step when the
otner m P° documer	nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or neans nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed	document is combined	d with one or more other such docu- ion being obvious to a person skilled
ate of the ac	ctual completion of theinternational search		nternational search report
16	October 1998	28/10/199	
lame and ma	alling address of the ISA European Palent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Shade, M	· ·

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Jonal Application No PCT/EP 98/03862

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to dalm No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 088 (C-276), 17 April 1985 & JP 59 217789 A (NIHON DENSHI KOGYO SHINKOU KIYOUKAI;OTHERS: 01), 7 December 1984	8-11
	see abstract	1
	DATABASE WPI Section Ch, Week 8548 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 85-298649 XP002081130 & JP 59 217791 A (JAPAN ELTRN IND	8-11
	PROMOTIO), 7 December 1984 see abstract	1
	EP 0 319 156 A (MINNESOTA MINING & MFG) 7 June 1989	8-11
	see page 1, line 1 - page 6, line 6	1
	EP 0 196 497 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 8 October 1986 see page 1, line 1 - page 3, line 20	8-11
	EP 0 612 826 A (DONNELLY CORP) 31 August 1994 see page 1, line 1 - page 4, line 50	1-20
	WO 94 23333 A (IGEN INC) 13 October 1994 cited in the application see page 1, line 1 - page 10, line 35	1-20
	WO 96 03475 A (GENTEX CORP)  8 February 1996  see page 1, line 1 - page 10, line 16	1-20
	*	
		1
	•	

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inti ional Application No PCT/EP 98/03862

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0319156 A	07-06-1989	US 4841021 A	20-06-1989
		JP 1188527 A	27-07-1989
		US 4898923 A	06-02-1990
EP 0196497 A	08-10-1986	JP 61204224 A	10-09-1986
		US 4656245 A	07-04-1987
EP 0612826 A	31-08-1994	JP 7070218 A	14-03-1995
WO 9423333 A	13-10-1994	US 5457564 A	10-10-1995
		AU 6700294 A	24-10-1994
		CA 2159914 A	13-10-1994
		EP 0698226 A	28-02-1996
		JP 2788121 B	20-08-1998
		JP 8509819 T	15-10-1996
WO 9603475 A	08-02-1996	US 5679283 A	21-10-1997
		AU 3359495 A	22-02-1996
		EP 0772661 A	14-05-1997

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inti ionales Aktenzeichen
PCT/FP 98/03862

		, ,	C1/E1 30/03002
A. KLASS IPK 6	CO9K9/02 GO2F1/15		
Nach der I	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	lassifikation und derlPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 6	erter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym C09K G02F	ibole )	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherc	hierten Gebiete lallen
Während d	er internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank	(Name der Datenbank und ev	rll. verwendete Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweil erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommende	n Telle Betr. Anspruch Nr.
X	MARGERUM, LAWRENCE D. ET AL: "Sincorporation of pendant redox spreformed polymers" J. PHYS. CHEM. (1986), 90(12), 2 CODEN: JPCHAX; ISSN: 0022-3654, X siehe Seite 2696, Spalte 1 - Sei Spalte 1; Abbildungen I,II; Tabe  ASHTON, PETER R. ET AL: "Self-A Spectroscopic, and Electrochemic Properties of 'n! Rotaxanes" J. AM. CHEM. SOC. (1996), 118(21 4931-4951 CODEN: JACSAT; ISSN: 00 XP002081129 Schema 4 siehe Abbildung 4	ites into 696-702 P002081128 te 2697, lle I ssembly, al	1-5, 8-10,18, 19
X Wells	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu hmen	X Siehe Anhang Pater	nttamilie
* Besondere "A" Veröffen aber nk "E" ålteres C Anmeld "L" Veröffent scheine anderer soll ode ausgeff "O" Veröffent eine Bs "P" Veröffent	Kategorien von angegebenen Veröfientlichungen  (lichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,  cht als besonders bedeutsam anzusehen ist  ookument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen  edatum veröfientlicht worden ist  lichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifeinalt er-  in zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer  in im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden  ir die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie  lichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,  nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  lilichung, die ver dem internationsten Ammelderatum, aber nech	T* Spätere Veröffentlichung, oder dem Prioritätsdatum Anmeldung nicht kolitider Erfindung zugrundellaget Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besc kann allein aufgrund dies erfinderlscher Tätigkeit be "Y" Veröffentlichung von beso kann nicht als auf erfinde werden, wenn die Veröffentlichungen dieses Veröffentlichungen dieses diese Veröffentligt ür ehte	die nach deminternationalen Anmelded atum in veröffentlicht worden ist und mit der it, sondern mur zum Verständnie des der inden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden onderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung ier Veröffentlichung nicht als neu oder auf enderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung inscher Täligkeit benuhend betrachtet antlichung mit einer oder mehreren anderen r Kategorie, in Verbindung gebracht wird und en Fachmann nahellegend ist lied derselben Patentfamilie ist
	bschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des interr	nationalen Recherchenberichts
	. Oktober 1998	28/10/1998	
Name und Po	estanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk. Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediens Shade, M	steter

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intt ionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03862

		.P 98/03862 ···
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowell erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 088 (C-276), 17. April 1985 & JP 59 217789 A (NIHON DENSHI KOGYO SHINKOU KIYOUKAI;OTHERS: 01), 7. Dezember 1984	8-11
Α	siehe Zusammenfassung	1
X.	DATABASE WPI Section Ch, Week 8548 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 85-298649 XP002081130 & JP 59 217791 A (JAPAN ELTRN IND PROMOTIO), 7. Dezember 1984	8-11
Α	siehe Zusammenfassung	1
X	EP 0 319 156 A (MINNESOTA MINING & MFG) 7. Juni 1989	8-11
Α.	siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 6	1
X	EP 0 196 497 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 8. Oktober 1986 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 20	8-11
A	EP 0 612 826 A (DONNELLY CORP) 31. August 1994 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 50	1-20
A .	WO 94 23333 A (IGEN INC) 13. Oktober 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 35	1-20
A	WO 96 03475 A (GENTEX CORP) 8. Februar 1996 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 16	1-20
	·	
	·	

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentiamilie gehören

Ints unales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03862

Im Recherchenbi		Datum der Veröffentlichung		fitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0319156	A	07-06-1989	US JP US	4841021 A 1188527 A 4898923 A	20-06-1989 27-07-1989 06-02-1990
EP 0196497	A	08-10-1986	JP US	61204224 A 4656245 A	10-09-1986 07-04-1987
EP 0612826	A	31-08-1994	JP	7070218 A	14-03-1995
WO 9423333	А	13-10-1994	US AU CA EP JP JP	5457564 A 6700294 A 2159914 A 0698226 A 2788121 B 8509819 T	10-10-1995 24-10-1994 13-10-1994 28-02-1996 20-08-1998 15-10-1996
WO 9603475	А	08-02-1996	US AU EP	5679283 A 3359495 A 0772661 A	21-10-1997 22-02-1996 14-05-1997